

(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
2021年5月6日(06.05.2021)



(10) 国際公開番号
WO 2021/085366 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 1/06 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 8/1253* (2016.01)
C04B 35/488 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/040063

(22) 国際出願日: 2020年10月26日(26.10.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-195442 2019年10月28日(28.10.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY COR-

PORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市
西区元岡 7 4 4 Fukuoka (JP).

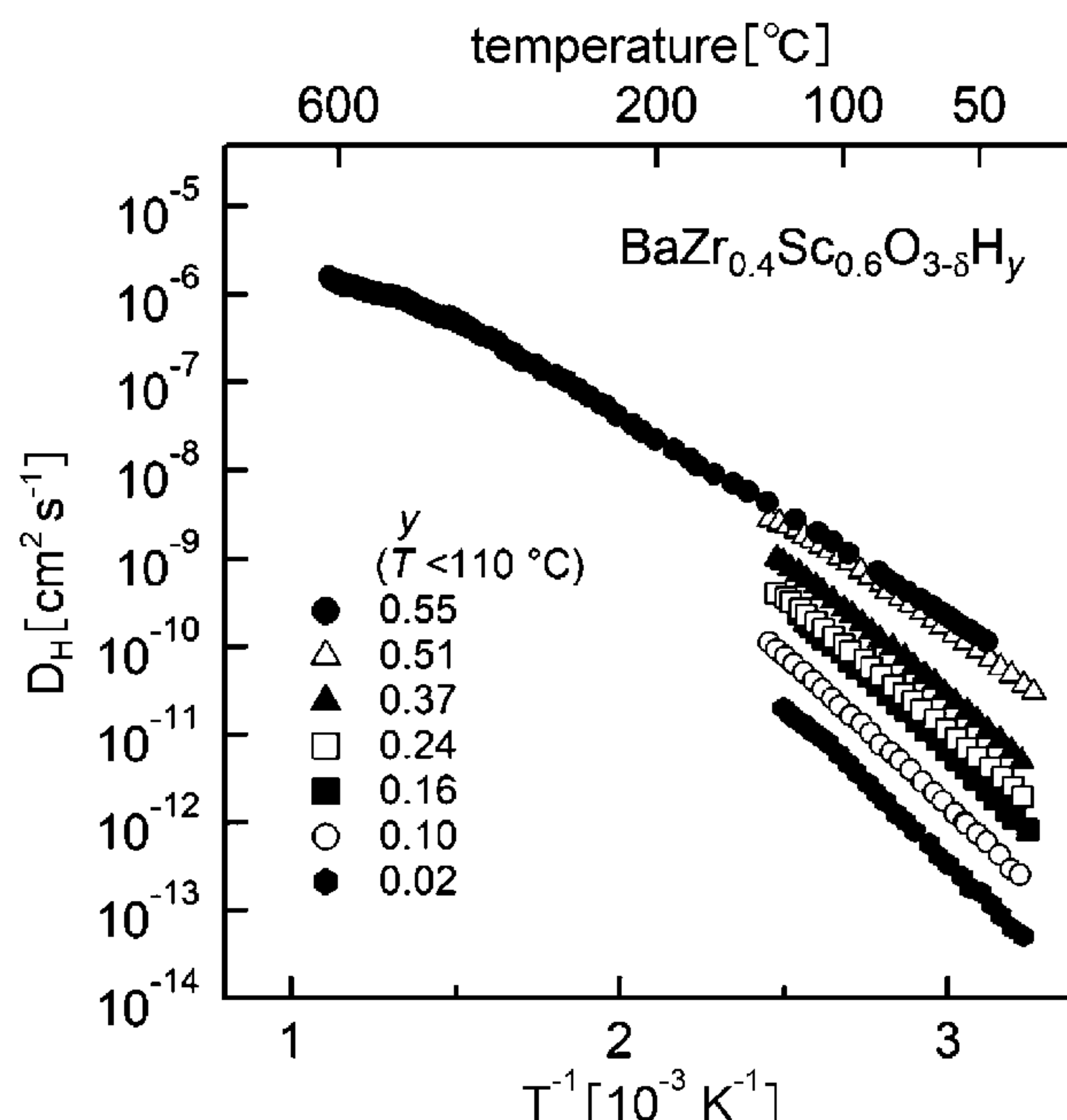
(72) 発明者: 山崎 仁丈 (YAMAZAKI Yoshihiro);
〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4 4 国
立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 兵頭
潤次 (HYODO Junji); 〒8190395 福岡県福岡
市西区元岡 7 4 4 国立大学法人九州大
学内 Fukuoka (JP). 北林 康喜 (KITABAYASHI
Koki); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡 7 4
4 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二
丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A
(明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特
許法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, LAMINATE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体電解質、積層体及び燃料電池

[図7]



(57) Abstract: One aspect of the present disclosure provides a solid electrolyte that contains barium zirconate with scandium added, represented by general formula: $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$, where x is greater than 0.20 and less than 0.65, y is 0.7 x to x , and δ is 0 to 0.15 x .

(57) 要約: 本開示の一側面は、一般式: $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ で表され、 x が 0.20 超 0.65 未満であり、 y が 0.7 x ~ x であり、 δ が 0 ~ 0.15 x であるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含む、固体電解質を提供する。

[続葉有]

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

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

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： 固体電解質、積層体及び燃料電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質、積層体及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は電解質の種類に応じて、アルカリ電解質型燃料電池、リン酸塩型燃料電池、固体高分子型燃料電池、固体酸化物型燃料電池などが知られている。固体高分子型燃料電池は、取扱性の高さや動作温度が低いことなどから家庭用の燃料電池などに適している。しかし、触媒に白金等の貴金属、ニッケル超合金等の高価な材料を使用する必要がある。固体酸化物型燃料電池は、白金等の触媒を使用せず、低コスト化が可能であり、発電効率も高いことから特に注目されている。

[0003] 固体酸化物型燃料電池は動作温度が700～1000℃と高温であり、動作させるために予備加熱が必要である、燃料電池の構成材料に耐久性が求められるなどといった問題がある。そこで、動作温度を低下させるため、電解質であるプロトン伝導性酸化物としてペロブスカイト構造を有する酸化物を用いる検討が行われている。近年、比較的低い温度域において適度なプロトン伝導度を発揮でき、かつ化学的安定性にも優れる材料として、ジルコン酸バリウムを用いた検討がなされている。

[0004] 特許文献1には、イットリウム添加ジルコン酸バリウムから形成される固体電解質積層体が開示されている。また、特許文献2には、ランタニストロンチウムコバルト複合酸化物、ランタニストロンチウムコバルト鉄複合酸化物、およびランタニストロンチウム鉄複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種類の化合物、または該化合物および電解質材料の複合体からなる電極と、組成式が $BaZr_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ ($0 < x < 1$) で表される第1の固体電解質膜と、を備え、上記電極と上記第1の固体電解質膜とが接している膜電極接合体が開示されている。そして、同文献には、組成式が BaZ

$r_{1-x_1}M^1_{x_1}O_{3-\delta}$ (M^1 は、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Sc、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、およびInからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第2の固体電解質膜をさらに備える形態も開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-206703号公報

特許文献2：特開2018-085329号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、中温度域において、優れたプロトン伝導度及び化学的安定性を発揮し得る固体電解質を提供することを目的とする。本開示はまた、上述のような固体電解質を備える積層体を提供することを目的とする。本開示はまた、中温度域での動作に優れる燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一側面は、一般式： $BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y$ で表され、 x が0.20超0.65未満であり、 y が $0.7x \sim x$ であり、 δ が $0 \sim 0.15x$ であるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含む、固体電解質を提供する。

[0008] 上記固体電解質は、スカンジウム (Sc) によるジルコニウム (Zr) の置換率が高く、所定量のプロトンを含有することから、中温度域において、優れたプロトン伝導度及び化学的安定性を発揮し得る。

[0009] ジルコン酸バリウムのジルコニウムをスカンジウム、イットリウム (Y)、ランタノイド等の3価の元素 (以下、ドーパントともいう) で置き換えた酸化物が知られている。これらの酸化物におけるジルコニウムの置換率は、ドーパントを均等に分散配合等するために多くとも20at% (上記一般式

における x が0.20)程度とされている。プロトン伝導度は、プロトン濃度とプロトン移動度との積で表される。プロトン伝導度を向上させるためには、一般的に、プロトン濃度とプロトン移動度との両者の向上が必要である。そして、プロトン濃度は、ジルコン酸バリウム中においてジルコニウムと置換された3価のドーパントの濃度に比例して増加することが知られている。このため、スカンジウムによるジルコニウムの置換率を高めることによって、プロトン濃度を高めることができると考えられる。しかし、ドーパントによるジルコニウムの置換率を高めると、プロトンが会合体（ドーパント元素とプロトンとの会合体）を形成するサイトを増加させることとなるため、一般的には、プロトンの拡散性の著しい低下、ひいてはプロトン移動度の著しい低下を招くといわれている。上述の理由によって、プロトン伝導度が最も高いイットリウム添加ジルコン酸バリウムにおいても、ドーパントによるジルコニウムの置換率は0.2付近がプロトン伝導度に優れるとされている。また、イットリウム及びランタノイドに比べ、スカンジウムは電気陰性度が大きく、プロトンを引き寄せる静電エネルギーが大きい。スカンジウムをドーパントとする場合、プロトン伝導度を低下させるため、プロトン伝導性固体酸化物を得るためのドーパントとして、スカンジウムは不適と考えられている。

[0010] 本発明者らは検討によって、上述のようなスカンジウムを敢えてドーパントとして使用し、更にジルコニウムを置換するスカンジウムの割合及びスカンジウム置換量に対するプロトンの割合を従来以上に高めることによって、得られる固体電解質のプロトン伝導度を向上できることを見いだした。上述のような効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。まず、一般的には、スカンジウムは電気陰性度が大きく、イットリウム及びランタノイドと比較してイオン半径も小さい。そのため、ドーパントであるスカンジウムと比較的近い距離において、プロトンとスカンジウムとの会合体が形成され、プロトンがスカンジウムサイト付近に拘束されることになる。したがって、スカンジウムをドーパントとして使用した場

合のプロトン伝導度は低くなる。しかし、スカンジウム周囲に複数のプロトンが存在し、さらに、高濃度のスカンジウムが存在している状況では、スカンジウムサイトに拘束されたプロトン同士の反発的な静電相互作用が、スカンジウムからの静電引力を打ち消すことになるため、プロトンの感じる静電引力が低下する。上記固体電解質においては、さらに、あらかじめ高濃度のプロトンが導入されている。このような構成によって、スカンジウム同士の近接等によって局所的にプロトンに対する静電引力が高まったサイト近傍にはプロトンが予め供給されており、静電引力場がより均質化されている。これによって、外部から固体電解質を通過しようとするプロトンの感じる静電引力をより均質化させることができ、全体としてプロトン伝導度を高めることができる。

[0011] 上記一般式において、 y は $0.8x \sim x$ であってよい。

[0012] 上記一般式において、 x が 0.30 以上 0.65 未満であり、 y が $0.8x \sim x$ であってよい。

[0013] 上記固体電解質のプロトンに対する会合エネルギーが -30 kJ/mol 以上であってよい。プロトンに対する会合エネルギーが上記範囲内であることによって、プロトンの移動がより容易となるため、プロトン伝導度をより向上させることができる。

[0014] 上記固体電解質は、結晶粒の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であってよい。結晶粒の平均粒径が上記範囲内であることによって、固体電解質における粒界密度の上昇を抑制することができ、プロトン伝導度をより向上させることができる。

[0015] 上記固体電解質は、結晶粒の平均粒径が $6 \sim 7 \mu\text{m}$ であってよい。結晶粒の平均粒径が上記範囲内であることによって、固体電解質における粒界密度の上昇を抑制することができ、プロトン伝導度を更に向上させることができる。

[0016] 本開示の一側面は、第一の電極と、上記第一の電極上に設けられた電解質膜と、上記電解質膜の上記第一の電極側とは反対側に設けられた第二の電極

と、を備え、上記電解質膜が、上述の固体電解質を含む、積層体を提供する。

[0017] 上記積層体は、電解質膜として上述の固体電解質を含むことから、中温度域において、優れたプロトン伝導性を有する積層体となる。

[0018] 上記電解質膜が多結晶構造を有してもよい。

[0019] 本開示の一側面は、上述の積層体を備える、燃料電池を提供する。

[0020] 上記燃料電池は、上述の固体電解質を含む電解質膜を備えることから、中温度域における動作に優れる。

発明の効果

[0021] 本開示によれば、中温度域において、優れたプロトン伝導度及び化学的安定性を発揮し得る固体電解質を提供できる。本開示によればまた、上述のような固体電解質を備える積層体を提供できる。本開示によればまた、中温度域における動作に優れる燃料電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、実施例1及び比較例1の固体電解質に対して行ったプロトン伝導度の測定結果を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例1及び比較例1の固体電解質に対して行ったプロトン濃度の測定結果を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例1及び比較例1の固体電解質に対して行ったプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

[図4]図2は、実施例1の固体電解質に対して行った化学的安定性の評価結果を示すグラフである。

[図5]図5は、焼結体の破断面の一部を示す走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図6]図6は、結晶粒の粒径に関する頻度分布を示すグラフである。

[図7]図7は、 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ における異なるプロトン導入率におけるプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

[図8]図8は、プロトンに対する会合エネルギーと、固体電解質へのドーパン

ト濃度に対するプロトンの導入率との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例1の固体電解質に対するX線回折の結果を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例1の固体電解質に対するX線回折から算出される炭酸バリウムの含有量に関する経時変化を示すグラフである。

[図11]図11は、実施例1の固体電解質に対するX線回折から算出される格子定数の経時変化を示すグラフである。

[図12]図12は、固体電解質におけるプロトン導入率の温度依存性を示すグラフである。

[図13]図13は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン伝導度の測定結果を示すグラフである。

[図14]図14は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン伝導度の測定結果を示すグラフである。

[図15]図15は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン伝導度の測定結果を示すグラフである。

[図16]図16は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン伝導度の測定結果を示すグラフである。

[図17]図17は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

[図18]図18は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

[図19]図19は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

[図20]図20は、固体電解質における異なるプロトン導入率におけるプロトン拡散係数の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、場合によって図面を参照しながら、本開示の実施形態について説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本

開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。

- [0024] 本明細書において例示する材料は特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中の各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。
- [0025] 固体電解質の一実施形態は、一般式： $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ で表されるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含む。上記スカンジウム添加ジルコン酸バリウムは、ジルコン酸バリウムのジルコニウムの一部をスカンジウムに置き換え、更にプロトンを導入したペロブスカイト構造を有する化合物である。上記スカンジウム添加ジルコン酸バリウムは、 $370\sim 650^\circ\text{C}$ 程度の中温度域においても化学的に安定である。固体電解質は、主に膜状、シート状又は板状に成形して用いるが、粉体であってもよい。この観点から、上記固体電解質は、固体電解質用の粉体ともいえる。
- [0026] スカンジウム添加ジルコン酸バリウムは、上記一般式において、 x は 0.20 超 0.65 未満であるが、例えば、 0.30 以上 0.65 未満、 $0.30\sim 0.60$ 、又は $0.50\sim 0.60$ であってよい。また、上記一般式において、 y は $0.7x\sim x$ であるが、プロトン伝導度をより向上させる観点から、好ましくは $0.8x\sim x$ である。上記一般式において、 y は、例えば、 $0.40\sim 0.60$ 、又は $0.50\sim 0.60$ であってよい。上記 x 及び y は、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムを調製する際の原料組成、プロトン導入を目的とした水蒸気雰囲気下における熱処理時における相対湿度、熱処理温度、及び保持時間、並びに、試料の冷却速度などを調整することによって制御できる。なお、上記一般式において、 δ は $0\sim 0.15x$ であるが、 $(x-y)/2$ で表されてもよい。
- [0027] 本明細書における固体電解質又はスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの組成は、エネルギー分散型X線分析（EDS分析）によって決定することが

できる。乾燥空气中で焼結したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの緻密体における表面を、シリコンカーバイド研磨紙で $100\mu\text{m}$ 以上研磨して面出ししたサンプルを測定対象とする。上記サンプルの上記面に対して、 15 kV で加速した電子線を照射し、これによって発生した特性X線強度を、走査型電子顕微鏡を用いて観測することで、固体電解質及びスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの組成を決定できる。定量法にはZAF法を用いる。なお、走査型電子顕微鏡としては、例えば、株式会社日立ハイテクテクノロジー製の「SU3500」（製品名）等を用いることができる。

[0028] 固体電解質は、上述のスカンジウム添加ジルコン酸バリウムに加えて、その他のプロトン伝導性酸化物を含んでもよく、上述のスカンジウム添加ジルコン酸バリウムのみからなってもよい。燃料電池などに使用される電解質膜として用いる場合、電解質膜をより均質に製造することが望ましい。上記固体電解質は、より一層均一な膜を形成する観点から、上述のスカンジウム添加ジルコン酸バリウムのみからなってもよい。

[0029] 上記固体電解質は上述のスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含むことから、プロトンに対する会合エネルギーが比較的低い。上記固体電解質のプロトンに対する会合エネルギーの下限値は、例えば、 -30 kJ/mol 以上、 -28 kJ/mol 以上、 -25 kJ/mol 以上、 -22 kJ/mol 以上、 -20 kJ/mol 以上、 -18 kJ/mol 以上、又は -17 kJ/mol 以上であってよい。上記固体電解質のプロトンに対する会合エネルギーの下限値が上記範囲内であることで、固体電解質のより優れたプロトン伝導性を発揮し得る。上記固体電解質のプロトンに対する会合エネルギーの上限値は、特に制限されるものではないが、例えば、 -10 kJ/mol 以下、又は -15 kJ/mol 以下であってよい。上記固体電解質のプロトンに対する会合エネルギーは上述の範囲内で調整することができ、例えば、 $-30\sim-10\text{ kJ/mol}$ 、又は $-30\sim-15\text{ kJ/mol}$ であってよい。

[0030] 本明細書におけるプロトンに対する会合エネルギーは、プロトン拡散係数

の温度依存性を調べることによって決定する。まず、熱重量分析測定によるプロトン濃度と交流インピーダンス法とからプロトン伝導度を得て、当該プロトン伝導度からプロトン拡散係数を算出する。得られたプロトン拡散係数について、プロトン拡散係数のアレニウスプロットを作成する。当該アレニウスプロットにおける $623^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から得られる活性化エネルギーと、 $100^{\circ}\text{C} \sim 48^{\circ}\text{C}$ の温度範囲によって得られる活性化エネルギーとの差として算出される値を意味する。

[0031] 固体電解質は、複数の結晶粒の集合体であってよく、当該集合体は多結晶構造を有していてもよい。上記固体電解質は比較的大きな粒径を有する結晶粒を含む。結晶粒の平均粒径の下限值は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $4\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、又は $6\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。結晶粒の平均粒径の下限值が上記範囲内であることで、固体電解質における粒界密度の上昇を抑制することができ、プロトン伝導度をより向上させることができる。上記結晶粒の平均粒径の上限値は、特に制限されるものではないが、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $9\ \mu\text{m}$ 以下、 $8\ \mu\text{m}$ 以下、又は $7\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。結晶粒の平均粒径は上述の範囲内で調整することができ、例えば、 $0.5 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、又は $6 \sim 7\ \mu\text{m}$ であってよい。

[0032] 本明細書における結晶粒の平均粒径は、固体電解質に対する走査型電子顕微鏡の画像解析によって決定することができる。具体的には、対象とする固体電解質を機械的に破断し、未研磨の破断面に対する走査型電子顕微鏡によって観測される倍率 540 倍の 1 視野において、任意に 300 個以上の結晶粒を選択し、それぞれの結晶粒径（長軸）を測定する。測定された結果から頻度分布曲線を作成し、その頻度分布曲線を正規分布曲線へフィッティングして、得られる正規分布の中央値（ピークトップ）に対応する粒径を平均粒径とする。

[0033] 固体電解質は中温度域におけるプロトン伝導度に優れる。このため、上記固体電解質を用いることで、プロトン伝導度を高めるために電解質膜を薄膜

化することは必ずしも必要とならず、燃料電池等のデバイスの製造コストを低減することができる。上記固体電解質のプロトン伝導度は、例えば、 0.001 S cm^{-1} 以上、 0.005 S cm^{-1} 以上、又は 0.01 S cm^{-1} 以上とすることができる。

[0034] 本明細書における中温度域におけるプロトン伝導度は、交流インピーダンス測定によって求めることができる。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法にしたがって決定する。なお、上記プロトン伝導度は、結晶粒内のプロトン伝導度、すなわちバルクにおけるプロトン伝導度 ($\sigma_{\text{H, bulk}}$) を意味し、測定温度域における最小値で表す。

[0035] 上述の固体電解質は、溶液合成及び固相合成のいずれの合成方法でも調製することができる。上述の固体電解質は、例えば、以下のような方法によって製造することができる。固体電解質の製造方法の一実施形態は、例えば、構成元素としてバリウムを有する化合物、構成元素としてジルコニウムを有する化合物、及び構成元素としてスカンジウムを有する化合物を含む原料混合物と、エチレンジアミン四酢酸と、クエン酸と、溶媒とを混合し、pHを9.0～10.0に調整することで溶解させて反応溶液を調製する工程（反応溶液調製工程）と、上記反応溶液を加熱処理しゲル状物を得、上記ゲル状物における溶媒含有量を低減して固形物を得る工程（第一の加熱処理工程）と、上記固形物を900℃以上の温度で加熱処理して加熱処理物を得る工程（第二の加熱処理工程）と、前記加熱処理物を粉砕して得られる粉砕物を加熱処理（例えば、1600℃）して、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含む焼結体を得る工程（第三の加熱処理工程）と、上記焼結体を水蒸気下で第三の加熱処理工程の温度よりも低い温度（例えば、450℃）で加熱処理してスカンジウム添加ジルコン酸バリウムにプロトンを導入する工程（プロトン導入工程）と、を有する。第三の加熱処理工程は、例えば、粉砕物を加圧成形することを含んでもよい。加圧成形は、例えば、一軸加圧成型及び冷間等方圧縮などを含んでもよい。

[0036] 構成元素としてバリウムを有する化合物としては、例えば、硝酸バリウム

($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、及び炭酸バリウム(BaCO_3)等を用いることができる。構成元素としてジルコニウムを有する化合物としては、例えば、オキシ硝酸ジルコニウム n 水和物($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、及び酸化ジルコニウム(ZrO_2)等を用いることができる。構成元素としてスカンジウムを有する化合物としては、例えば、硝酸スカンジウム n 水和物($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、及び酸化スカンジウム(Sc_2O_3)等を用いることができる。

[0037] 上記原料混合物における、構成元素としてバリウムを有する化合物、構成元素としてジルコニウムを有する化合物、及び構成元素としてスカンジウムを有する化合物の含有量比は、得られるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムのターゲット組成に応じて、調整することができる。

[0038] 上記原料混合物は、構成元素としてバリウムを有する化合物、構成元素としてジルコニウムを有する化合物、及び構成元素としてスカンジウムを有する化合物に加えて、その他の化合物を更に含んでもよい。その他の化合物としては、例えば、構成元素としてセリウムを有する化合物、及び焼結助剤等が挙げられる。上記原料混合物が、構成元素としてセリウムを有する化合物を更に含む場合、プロトン伝導度をより向上させ得る。構成元素としてセリウムを有する化合物としては、例えば、硝酸セリウム六水和物、及び酸化セリウム等が挙げられる。上記原料混合物が、構成元素としてセリウムを有する化合物を更に含む場合、その含有量は、上記原料混合物におけるジルコニウムの含有量に応じて適宜調整することができる。上記原料混合物が焼結助剤を更に含む場合、結晶粒の成長をより促すことができる。焼結助剤としては、例えば、酸化ニッケル、酸化亜鉛、及び酸化コバルト等が挙げられる。上記原料混合物が焼結助剤を含む場合、焼結助剤の含有量は、原料混合物の全量を基準として、例えば、0.1～10質量%、又は0.1～1質量%であってよい。

[0039] 上述の固体電解質は、例えば、燃料電池等の構成部材として有用である。構成部材は、具体的には、電極間に上述の固体電解質を配置した積層体など

が挙げられる。積層体の一実施形態は、第一の電極と、上記第一の電極上に設けられた電解質膜と、上記電解質膜の上記第一の電極側とは反対側に設けられた第二の電極と、を備える。上記電解質膜は上述の固体電解質を含む。

[0040] 第一の電極及び第二の電極は、同一の素材で構成されていてもよく、互いに異なる素材で構成されていてもよい。上記積層体が燃料電池の構成部材である場合、例えば、第一の電極がアノード電極（燃料極）、第二の電極がカソード電極（空気極）であってよい。

[0041] アノード電極の素材は、例えば、銀、白金、パラジウム、ニッケル、ニッケル及びジルコニア系酸化物との混合物、ニッケル及びセリア系酸化物、並びに、ニッケル及びジルコン酸バリウム系酸化物との混合物等であってよい。

[0042] カソード電極の素材は、例えば、銀、白金、並びに、希土類元素及び3d遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物等を用いることができる。このようなペロブスカイト型酸化物は、例えば、一般式： $A_{1-a}A_2B_{1-b}B_2O_3$ （ $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）で表される酸化物を使用することができる。ここで、A1及びA2は、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、及びサマリウム（Sm）等のランタノイド（Ln）、若しくは、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等のアルカリ土類金属（AE）であってよい。B1及びB2は、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、及びコバルト（Co）等であってよい。カソード電極の素材としては、具体的には、 $Ln_{1-a}AE_aMn_{1-b}Fe_bO_3$ 、 $Ln_{1-a}AE_aMn_{1-b}Co_bO_3$ 、及び $Ln_{1-a}AE_aCo_{1-b}Fe_bO_3$ 、 $AE_{1-a}AE_aCo_{1-b}Fe_bO_3$ 等であってよい。

[0043] 第一の電極及び第二の電極の厚さは、積層体の用途等に応じて調整することができる。

[0044] 電解質膜の厚さは、積層体に求める性能及び積層体の用途等に応じて調整することができる。電解質膜の厚さの上限値は、例えば、500 μm 以下、300 μm 以下、150 μm 以下、50 μm 以下、25 μm 以下、又は15

μm 以下であってよい。電解質膜の厚さの上限値は上記範囲内とすることで、プロトン伝導度をより向上させることができる。電解質膜の厚さの下限値は、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、又は $10\mu\text{m}$ 以上であってよい。電解質膜の厚さの下限値を上記範囲内とすることで、電解質膜自体の機械強度の低下を抑制すると共に、電極間の絶縁破壊をより十分に抑制することができる。電解質膜の厚さは上述の範囲内で調整することができ、例えば、 $0.1\sim500\mu\text{m}$ 、 $1.0\sim50\mu\text{m}$ 、又は $10\sim15\mu\text{m}$ であってよい。

[0045] 上記積層体は、第一の電極、電解質膜及び第二の電極に加えてその他の層を備えていてもよい。その他の層としては、例えば、第一の電極と電解質間に挿入される層、及び第二の電極と電解質間に挿入される層などが挙げられる。第一の電極と電解質間に挿入される層としては、例えば、ニッケル及びジルコン酸バリウム系混合物層、ニッケル及びジルコニア系酸化物混合層、並びにニッケル及び酸化セリウム系酸化物混合層等が挙げられる。第二の電極と電解質間に挿入される層としては、例えば、酸化セリウム系酸化物、ジルコン酸バリウム系酸化物、セリウム添加ジルコン酸バリウム系酸化物、及びセリウム酸バリウム系酸化物等が挙げられる。

[0046] 上記積層体を有する固体酸化物型燃料電池は、上述の固体酸化物を電解質として含むことから動作温度を低く設定することができる。換言すれば、上述の固体酸化物を用いることによって、得られる固体酸化物燃料電池は、 $370\sim650^{\circ}\text{C}$ の中温度域において動作させることができる。上記固体酸化物型燃料電池の動作温度の上限値は、例えば、 650°C 以下、 600°C 以下、 550°C 以下、 540°C 以下、 530°C 以下、 500°C 以下、又は 450°C 以下とすることができる。上記固体酸化物型燃料電池の動作温度の下限値は、例えば、 380°C 以上、又は 390°C 以上とすることができる。上記固体酸化物型燃料電池の動作温度は上述の範囲内で調整することができ、例えば、 $370\sim650^{\circ}\text{C}$ 、 $370\sim600^{\circ}\text{C}$ 、 $370\sim550^{\circ}\text{C}$ 、 $390\sim540^{\circ}\text{C}$ であってよい。上記積層体を有する固体酸化物型燃料電池はまた、上

述の固体酸化物を電解質として含むことから長時間（例えば、200時間以上）に亘り安定して動作させることができる。

[0047] 以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

実施例

[0048] 以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明する。ただし、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0049] （実施例1）

[BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}H_yで表されるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの調製]

容器に、硝酸バリウム（富士フイルム和光純薬株式会社製、Ba(NO₃)₂、純度：99.9質量％）と、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物（関東化学株式会社製、ZrO(NO₃)₂・2H₂O）と、硝酸スカンジウムn水和物（株式会社高純度化学研究所、Sc(NO₃)₃・nH₂O、純度：3N）とを、目的とするスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの組成式（一般式においてxが0.6となる組成式）に沿った化学量論比となるように測り取り、約800mLの蒸留水に溶解し水溶液を調製した。なお、水和物については、水和量を熱重量分析で確認したうえで配合量を調整した。

[0050] 上記水溶液に対して、エチレンジアミン四酢酸（富士フイルム和光純薬株式会社製、EDTA、純度：99.0質量％）及びクエン酸（富士フイルム和光純薬株式会社製、純度：99.0質量％）を、水溶液中の金属イオンの総モル数を基準として、それぞれ0.5モル量となるようにさらに添加し、反応溶液のpHをアンモニア水溶液によって9.0以上10以下に調整することで、添加試薬を溶解させ、反応溶液を得た。次に、反応溶液をホットスターラー上で攪拌しながら約300分間加熱し、内容物を反応させると共に溶媒を系外に除去した。この際、ホットスターラーの表面温度が180℃となるように調整した。得られたゲル状物をマイクロ波加熱炉にて加熱し、ゲ

ル状物に含まれる溶媒を除去し、固形物を得た。

[0051] 上述のようにして得られた固形物を加熱炉に静置し、室温から5℃／分の昇温速度で加熱し、900℃に到達してから10時間焼成して、前駆体を得た。得られた前駆体を容器に入れ、所定量のエタノール、及びジルコニア製のボールを加え、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、製品名：遊星型ボールミル Pulverisette 7）を用いて、回転速度300rpmで2時間、湿式粉碎し、粉碎物を得た。粉碎物を乾燥させた。本粉碎工程を終えた時点で、X線回折法によって、スカンジウム添加ジルコン酸バリウム、スカンジウム添加酸化ジルコニウム、炭酸バリウムの混合物となっていることを確認した。

[0052] 上記粉碎混合物を、一軸加圧成型機を用いて直径：20mm、厚み：約2mmのペレット状に成形し、更に冷間等方加圧法にて300MPaで加圧した。当該ペレットを、100mL／分の流速で乾燥空気を流しながら、1600℃で24時間加熱処理して、焼結体を得た。焼結によって直径：15mmに収縮し、焼結体の密度は5.3g／cm³の焼結体となった。得られた焼結体の結晶構造を、X線回折法（XRD法）によって解析し、単一のペロブスカイト構造を有することを確認した。また、得られた焼結体の組成を、エネルギー分散型X線分光法（EDS法）によって解析し、BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-δ}のカチオン組成を有することを確認した。

[0053] [スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が60at%）のバルクにおけるプロトン伝導度（ $\sigma_{H, bulk}$ ）の測定]

実施例1において調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウム（固体電解質）それぞれについて中温度域下でのバルクにおけるプロトン伝導度（ $\sigma_{H, bulk}$ ）を、交流インピーダンス測定によって測定した。

[0054] 具体的には、まず、上記焼結体の両面を研磨し、厚さ：458μmに調整した。次に、研磨後の焼結体の両面に、それぞれ厚さ：650nmの銀層をDCスパッタ装置（サンヨー電子株式会社製、製品名：SC-701HMC

11)を用いて成膜し、これを測定サンプルとした。

[0055] 銀メッシュ（株式会社ニラコ製）及び直径が0.1 mmの金線からなる集電体を用意し、当該集電体に銀ペースト（田中貴金属工業株式会社製、製品名：TR-3025）を塗布し、測定サンプルの両研磨面に上記集電体を接着させた状態で温度55℃の乾燥機にてペーストを乾燥させた。得られた積層体を乾燥したアルゴン雰囲気にて約800℃、1時間加熱処理することで測定サンプルを得た。測定サンプルを雰囲気制御可能な電気化学計測セルと金線を介して接続した。測定試料を乾燥アルゴン雰囲気中で、約800℃まで昇温し、800℃に到達すると同時に雰囲気を水蒸気圧が0.02 atmのアルゴン雰囲気へ切り替えた。その後、温度を低下させながら623℃から48℃の温度範囲において、交流インピーダンス法によって 10^{-1} Hz～ 10^6 Hzの周波数を掃引することでプロトン伝導度を測定した。各温度における測定は、交流インピーダンス測定を連続的に行い、抵抗値が変化しなくなるまで十分に安定させて行った。結果を図1に示す。図1中、実施例1の固体電解質を「60Sc」で示した。

[0056]（比較例1）

スカンジウムによるジルコニウムの置換率を60 at %から20 at %に変更し、目的組成を $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムの焼結体を調製した。

[0057] [スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が20 at %）のバルクにおけるプロトン伝導度（ $\sigma_{\text{H, bulk}}$ ）の測定]

比較例1の測定試料のプロトン伝導度測定を行った。具体的には、まず、上記焼結体の両面を研磨し、厚さ：491 μm に調整した。研磨後の焼結体の両面に、それぞれ厚さ：1300 nmの銀層をDCスパッタ装置（サンヨー電子株式会社製、製品名：SC-701HMC 11）を用いて成膜し、これを測定サンプルとした。

[0058] 銀メッシュ（株式会社ニラコ製）及び直径が0.1 mmの金線からなる集電体を用意し、当該集電体に銀ペースト（田中貴金属工業株式会社製、製品名：TR-3025）を塗布し、測定サンプルの両研磨面に上記集電体を接着させた状態で温度55℃の乾燥機にてペーストを乾燥させた。得られた積層体を大気中にて約800℃、1時間加熱処理することで測定サンプルを得た。測定サンプルを雰囲気制御可能な電気化学計測セルと金線を介して接続した。測定試料を乾燥アルゴン雰囲気中で、約800℃まで昇温し、90分間保持することで導入されているプロトン脱水させた。その後、700℃まで降温し、700℃に到達すると同時に雰囲気を水蒸気圧が0.02 atmのアルゴン雰囲気へ切り替えた。15～30分の保持することでプロトンを導入し、その後、温度を低下させながら389℃から88℃の温度範囲において、交流インピーダンス法によって4 Hz～ 8×10^6 Hzの周波数を掃引することでプロトン伝導度を測定した。各温度におけるプロトン導入時間は、本測定中のプロトン濃度測定のために記録した。結果を図1に示す。図1中、比較例1の固体電解質を「20Sc」で示した。

[0059] 図1に示されるとおり、上述のとおり実施例1で調製した固体電解質は、396～534℃の中温度域に含まれる温度域において、0.01 S/cm以上の極めて優れたプロトン伝導度を有することが確認された。

[0060] [スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が60 at%）のバルクにおけるプロトン濃度の測定]

プロトン伝導度を測定したスカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が60 at%）における、プロトン伝導度測定条件時のプロトン濃度測定を熱重量分析法にて行った。

[0061] 具体的には、プロトン伝導度の測定で用いた焼結体をメノー乳鉢にて粉碎し、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、製品名：遊星型ボールミル Pulverisette 7）を用いて、回転速度：300 rpmで2時間、湿式粉碎し、粉碎物を得た。得られた粉体を熱重量分析装置（ネッチ社製、製品名：STA449F3 Jupiter）を用いて、乾燥アルゴン雰囲気

気下で 1000°C 、1時間の加熱処理を行った。上記粉砕物の周囲の雰囲気
を、水蒸気で加湿し水蒸気分圧 ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) が 0.02 atm となるように調整
することで、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムに対してプロトンを導入
した。加湿雰囲気に切り替え、質量変化が無くなり平衡に到達するまで温度
を維持した。スカンジウム添加ジルコン酸バリウム中の酸素空孔が水分子に
よって水和すると仮定して、上述の操作で観測された質量増加量からプロト
ン導入率を算出した。

[0062] 次いで、焼結体の温度を段階的に 200°C まで下げることで、プロトン導
入率の温度依存性を得た。温度を段階的に低下させることでプロトン導入率
は増加していき、約 400°C 付近でプロトン濃度が単位ペロブスカイトあた
り 0.55 mol まで導入された。このようにして、 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ における y を 0.55 であると決定した。結果を図2に示す。図2中
、実施例1の固体電解質を「60Sc」で示した。図2には、後述する比較
例1で得られた焼結体に対して同様の実験を行った結果を併記した。

[0063] [スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が $20\text{ at}\%$ ）のバルクにおけるプロトン濃度の測定]

比較例1で調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムにおける、プロ
トン伝導度測定条件時のプロトン濃度測定を熱重量分析法にて行った。

[0064] 具体的には、プロトン伝導度測定で用いた焼結体を熱重量分析装置（ネッ
チ社製、製品名：STA449F3 Jupiter）を用いてプロトン濃
度を測定した。プロトン伝導度の測定と同一の温度履歴及び雰囲気履歴を用
いることで、プロトン伝導度測定中におけるスカンジウム添加ジルコン酸バ
リウムにおけるプロトン濃度を決定した。乾燥アルゴン雰囲気下で 800°C
、90分間の加熱処理後を行った。処理前の緻密体中のプロトン濃度がゼロ
であるとして、スカンジウム添加ジルコン酸バリウム中の酸素空孔が水分子
によって水和すると仮定して、上述の操作で観測された質量増加量からプロ
トン導入率を算出した。

[0065] 次いで、温度を段階的に低下させることでプロトン導入率は増加していき

、プロトン濃度が単位ペロブスカイトあたり 0.05 mol まで導入された。このようにして、プロトン伝導度測定に用いた $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ における y を 0.05 であると決定した。結果を図 2 に示す。図 2 中、比較例 1 の固体電解質を「20Sc」で示した。

[0066] [スカンジウム添加ジルコン酸バリウムバルクにおける拡散係数 ($D_{\text{H, bulk}}$) 及び会合エネルギーの算出]

交流インピーダンス法によって測定したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムにおけるプロトン伝導度と、熱重量分析によって測定したプロトン濃度とを用いてプロトン拡散係数の温度依存性を算出した。

[0067] 具体的には、 $D_{\text{H, bulk}} = (\sigma_{\text{H, bulk}} RT) / (F^2 C_{\text{H}})$ で表される Nernst-Einstein の関係式に基づき算出した。ここで、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 C_{H} はプロトン濃度である。各温度におけるプロトン伝導度及びプロトン濃度を代入することでプロトン拡散係数を算出した。ここでプロトン濃度の温度依存性は図 2 の実線及び白抜きのシンボルで示す値を採用した。得られたプロトン拡散係数のアレニウスプロットを図 3 に示す。図 3 中、実施例 1 の $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$ を「60Sc」で示し、比較例 1 の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.05}$ を「20Sc」で示した。

[0068] 実施例 1 の $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$ におけるプロトン拡散係数のアレニウスプロットは、温度低下に伴い傾きが増加していた。図 3 に示すアレニウスプロットの 623°C から 400°C の温度範囲、及び 100°C から 48°C の温度範囲の 2 領域において、アレニウスプロットの傾きから、実施例 1 の固体電解質のプロトン拡散における活性化エネルギーを算出した。 $623^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の温度域 A における活性化エネルギー、及び $100^\circ\text{C} \sim 48^\circ\text{C}$ の範囲の温度域 B における活性化エネルギーは、それぞれ 21 kJ/mol 、 44 kJ/mol であり、プロトン会合体の形成による活性化エネルギーが上記温度域 B において増加することが確認された。これらの値の差分の -23 kJ/mol が、プロトン会合体の形成のエネルギーである。

上記のように温度域Aと温度域Bにおけるプロトン拡散の活性化エネルギーの差を会合エネルギーとして算出した。

[0069] 図3に示されるとおり、比較例1の $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.05}$ における拡散係数は、スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が60at%）と比較すると低い値を示した。図3に示すアレニウスプロットの200℃以下の温度範囲において、アレニウスプロットの傾きから、比較例1の固体電解質のプロトン拡散における活性化エネルギーを算出したところ、 54 kJ/mol と見積もられた。スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が20at%）では、623℃～400℃の範囲の温度域Aにおける活性化エネルギーが、スカンジウム添加ジルコン酸バリウム（スカンジウムによるジルコニウムの置換率が60at%）で得られる値と等しいと仮定して、会合エネルギーを算出し、 -32 kJ/mol と算出した。

[0070] [化学的安定性の評価]

プロトン伝導度測定の際に調製した実施例1の測定サンプルを用いて、化学的安定性の評価を行った。具体的には、測定サンプルに供給する水蒸気を重水（ D_2O ）と軽水（ H_2O ）とを入れ替えながら、200時間継続してプロトン伝導度の測定を行った。測定条件は、水蒸気圧： 0.02 atm 、温度： 400°C とした。なお、重水を供給した際のプロトン伝導度が 0.078 S/cm であり、軽水を供給した際のプロトン伝導度が 0.013 S/cm であった。結果を図4に示す。

[0071] 図4に示されるとおり、実施例1で調製した固体電解質は、少なくとも200時間に亘ってプロトン伝導度が維持されており、得られた固体電解質が化学的に優れた安定性を有することが確認できた。無置換体のジルコン酸バリウム（ジルコニウムをスカンジウムで置換していないジルコン酸バリウム）は、高温であるほど熱力学的安定相となり水蒸気に対する耐久性が向上する。そして、スカンジウムによってジルコニウムの一部を置換したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムも同様の傾向を有する。このことから、上述の

とおり実施例 1 で調製した固体電解質は、試験温度である 400℃以上の温度域となる 400～623℃を含む中温度域において、図 4 に示される結果と同等の化学的に安定性を発揮し得る。

[0072] [結晶粒の平均粒径の測定]

実施例 1 において調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムの結晶粒の平均粒径を測定した。具体的には、まず、上記粉砕物を、一軸加圧成型機を用いてペレット状に成形し、更に冷間等方加圧法にて 300 MPa で加圧し、厚さ：2 mm、直径：20 mm のペレットを調製した。当該ペレットを、100 mL / 分の流速で乾燥空気を流しながら、1600℃で 24 時間加熱処理して焼結体を得た。焼結体の密度は 5.3 g / cm³ であった。次に、上記焼結体の両面を研磨し、厚さ：458 μm に調整した。こうして得られた研磨後の焼結体を屈曲させて機械的に破断させ、得られた破断面を走査型電子顕微鏡にて観測した。倍率 540 倍で得られた 1 視野において、任意に 300 個の結晶粒を選択し、それぞれの結晶粒径（長軸）を計測した。測定された結果から頻度分布曲線を作成し、その頻度分布曲線を正規分布曲線へのフィッティングし、正規分布の中央値（ピークトップ）から平均粒径を決定した。得られた結晶粒径は 6.7 μm であった。図 5 及び図 6 に結果を示す。図 5 は、焼結体の破断面の一部を示す走査型電子顕微鏡写真を示す図である。図 6 は、図 5 に示される多結晶構造における結晶粒の粒径に関する頻度分布を示すグラフある。

[0073] (実施例 2)

プロトンの導入率を変更し、組成が $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.51}$ ($y = 0.51$) で表されるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを調製した。プロトン導入率の調整は、熱重量分析装置にて行った。乾燥アルゴン雰囲気下において 800℃、1 時間の脱プロトン処理後に、0.02 atm の水蒸気分圧で加湿したアルゴン雰囲気に切り替え、450℃まで 50℃毎に段階的に温度を降下した。450℃で 12 時間保持後に室温まで急冷し、プロトン濃度を決定した。プロトン伝導度測定は乾燥アルゴン雰囲気下で、プロト

ン濃度が速度論的に変化しない 130℃以下の温度域にて実施した。

[0074] (比較例 2～6)

熱重量分析装置によるプロトン導入処理温度と保持時間を変更することによって、組成式における y (プロトンの導入率) が、0.37 (比較例 2)、0.24 (比較例 3)、0.16 (比較例 4)、0.10 (比較例 5)、及び 0.02 (比較例 6) としたこと以外は、実施例 2 と同様にして、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムを調製した。

[0075] [プロトンの導入率による影響の評価その 1]

実施例 2 及び比較例 2～6 において調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウム (固体電解質) それぞれについて中温度域下でのバルクにおけるプロトン拡散係数 ($D_{H, bulk}$) を交流インピーダンス測定によって測定し、プロトンの導入率による影響を評価した。プロトン拡散係数の算出方法は実施例 1 におけるプロトン伝導度の測定と同じである。結果を図 7 に示す。図 7 には、参考のため、実施例 1 の固体電解質を用いて行った結果 (プロトン濃度が単位ペロブスカイトあたり 0.55 mol 時の結果) を併記する。

[0076] 図 7 に示されるとおり、プロトンの導入率が少ない固体電解質を用いた場合には、プロトン拡散係数が低く、プロトン導入率の多い実施例 1 及び 2 で調製された固体電解質を用いた場合には優れたプロトン拡散係数が発揮されることが確認できた。その結果として、実施例 1 で示した中温度域における高いプロトン伝導度を実現できたことが明らかになった。また、図 7 に示されるとおり、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムにおいては、プロトンの導入率に応じてプロトン拡散係数が大きく変動するという、スカンジウム以外のドーパントを用いた際には見られないような挙動を示すことが確認された。

[0077] [プロトンの導入率による影響の評価その 2]

実施例 2 にて計測したプロトン拡散係数によって、プロトンに対する会合エネルギーを測定し、プロトンの導入率による影響を評価した。具体的には、 $BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-\delta}H_{0.55}$ のプロトン拡散係数における高温域での

活性化エネルギー ($E_{a,high}$) である 21 kJ/mol から、図 7 で示したプロトン拡散係数の 100°C 以下の低温度域にて算出される活性化エネルギー ($E_{a,low}$) を差し引くことで会合エネルギーを算出した。結果を図 8 に示す。

[0078] 図 8 は、プロトンに対する会合エネルギーと、固体電解質へのプロトンの導入率との関係を示すグラフである。図 8 に示されるとおり、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムにおけるプロトン導入率がスカンジウム添加率に近づくにつれて、プロトンに対する会合エネルギーが低く抑制できることが確認された。 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ においては、 y の値が、スカンジウムによるジルコニウムの置換率 ($60 \text{ at}\%$) の約 80% に対応する、単位ペロブスカイトあたり 0.5 mol 以上のプロトン導入率となるプロトン濃度で、会合エネルギーが優れたプロトン伝導性を示すことができる -30 kJ/mol 以上となることが確認された。

[0079] [耐二酸化炭素特性の評価]

固体酸化物型燃料電池において、カソード電極（空気極）には大気を用いる。大気には約 400 ppm の二酸化炭素が含まれるため、固体電解質材料には二酸化炭素に対する耐久性が高い材料が望まれる。ジルコン酸バリウムは高いバリウム濃度を有しているため、二酸化炭素との反応によって炭酸バリウムの生成を生じる可能性があるため、炭酸バリウムの生成量が使用に伴って増大しないか確認しておくことが望まれる。そこで、本開示に係る固体電解質を固体酸化物型燃料電池に用いることを想定し、粉末 X 線回折法による二酸化炭素耐久性評価を行った。

[0080] 実施例 1 で調製した $\text{BaZr}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{H}_{0.55}$ について、燃料電池作動温度となる 400°C における耐二酸化炭素特性を、X 線回折分析装置（Bruker AXS 社製、製品名：D8 Advanced）による測定を行うことで評価した。測定には、雰囲気制御型チャンバー（Anton Paar 社製、製品名：XRK900）を用いた。ボールミル粉碎にて粉末化した試料を、 0.02 atm において加湿した窒素ガス雰囲気中において

400℃、5時間熱処理することで試料にプロトンを導入した。その後、雰囲気圧を0.02atmで加湿した二酸化炭素雰囲気（0.98atm）へと切り替え、X線回折測定を240時間繰り返し行った。ここで、二酸化炭素との反応性を加速させるため、0.98atmという高濃度の二酸化炭素雰囲気を使用した。これは、400ppmの二酸化炭素を含有する大気に67年間大気に暴露した条件と同等である。測定結果を図9に示す。

[0081] 図9は、二酸化炭素雰囲気に切り替えを行った直後に得られたX線回折スペクトル（図9中、0hで示すスペクトル）を示す。窒素ガス雰囲気中で5時間かけて試料へのプロトンの導入を開始した直後（二酸化炭素暴露から0時間経過後）のX線回折スペクトルに対してリートベルト解析したところ、試料が約0.5wt%の炭酸バリウムを含んでいることが分かった。本条件を初期状態とした。0.98atmの二酸化炭素雰囲気へと切り替えてから240時間後のX線回折スペクトル（図9中、240hで示すスペクトル）を図9に併記した。2つの回折スペクトルにおいて顕著な変化は観測されなかった。

[0082] 上述のX線回折スペクトルのうち、炭酸バリウムの主回折ピークとジルコン酸バリウムの主回折ピークとの比率から炭酸バリウム含有量を算出し、二酸化炭素暴露時間に対する経時変化を確認した。結果を図10に示す。二酸化炭素雰囲気に切り替えてから240時間の間、固体電解質の試料における炭酸バリウム含有量は変化しておらず、材料の分解に伴う炭酸バリウムの形成がないことが確認された。また、X線回折スペクトルから算出される格子定数の経時変化も確認した。結果を図11に示す。二酸化炭素雰囲気に切り替えてから240時間の間、固体電解質の試料における格子定数は一定値を示すことが確認された。上述のX線回折スペクトルに基づいて得られた結果から、実施例1で調製した固体電解質が高い耐二酸化炭素特性を有していることが確認された。

[0083] （実施例3～5、比較例7）

[BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-δ}H_yの合成]

硝酸スカンジウム n 水和物及び硝酸酸化ジルコニウム二水和物の合計の配合量を調整することによって、組成式における x （スカンジウム濃度）が、0.2（比較例7）、0.4（実施例3）、0.5（実施例4）、及び0.55（実施例5）となるよう変更したこと以外は、実施例1と同様にして、スカンジウム添加ジルコン酸バリウムを調製した。いずれの試料も、密度が結晶構造解析によって得られる理論密度との比が95%以上の緻密体であった。

[0084] $[BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y]$ におけるプロトン濃度のスカンジウム濃度依存性]

実施例1、3～5、及び比較例7で調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを用いて、プロトン導入率とスカンジウム濃度との関係性を評価した。評価は、実施例1と同様に熱重量分析法によって行った。結果を図12に示す。図12に示されるとおり、スカンジウム濃度の増加に伴い、プロトン導入率を増加できることが確認された。

[0085] $[BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y]$ におけるプロトン伝導度のスカンジウム濃度依存性]

実施例3～5、及び比較例7で調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを用いて、プロトン伝導度とプロトン導入率との関係性を評価した。評価は、実施例1と同様に交流インピーダンス法によって行った。結果を図13、図14、図15及び図16に示す。また、これらの結果を対比することによって、プロトン伝導度とスカンジウム濃度との関係性を評価した。ジルコニウムサイトのスカンジウムによる置換率が40%以上の場合、600℃付近の中温度域であっても $10^{-2} Scm^{-1}$ を超えるプロトン伝導度を発揮し得ることが確認された。

[0086] $[BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y]$ におけるプロトン拡散係数のスカンジウム濃度依存性]

実施例3～5、及び比較例7で調製したスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを用いて、異なるスカンジウム濃度を有する試料のプロトン伝導度とプ

ロトン導入率との関係を、実施例2と同様の手法で評価した。先に示した図13、図14、図15及び図16で確認されたようにプロトン導入率の上昇に伴いプロトン伝導度も向上した。ここで得られたプロトン伝導度とプロトン導入率とを用いて、 $D_{H, bulk} = (\sigma_{H, bulk} R T) / (F^2 C_H)$ で表されるNernst-Einsteinの関係式に基づき、プロトン拡散係数を算出した。図17、図18、図19、及び図20に、プロトン導入率とプロトン拡散係数とに関するアレニウスプロットを示す。スカンジウム濃度に関わらず、すべてのスカンジウム添加ジルコン酸バリウムにおいて、プロトンの導入率に応じて、プロトン拡散係数が大きく変動するという、スカンジウム以外のドーパントを用いた際には見られないような挙動を示すことが確認された。

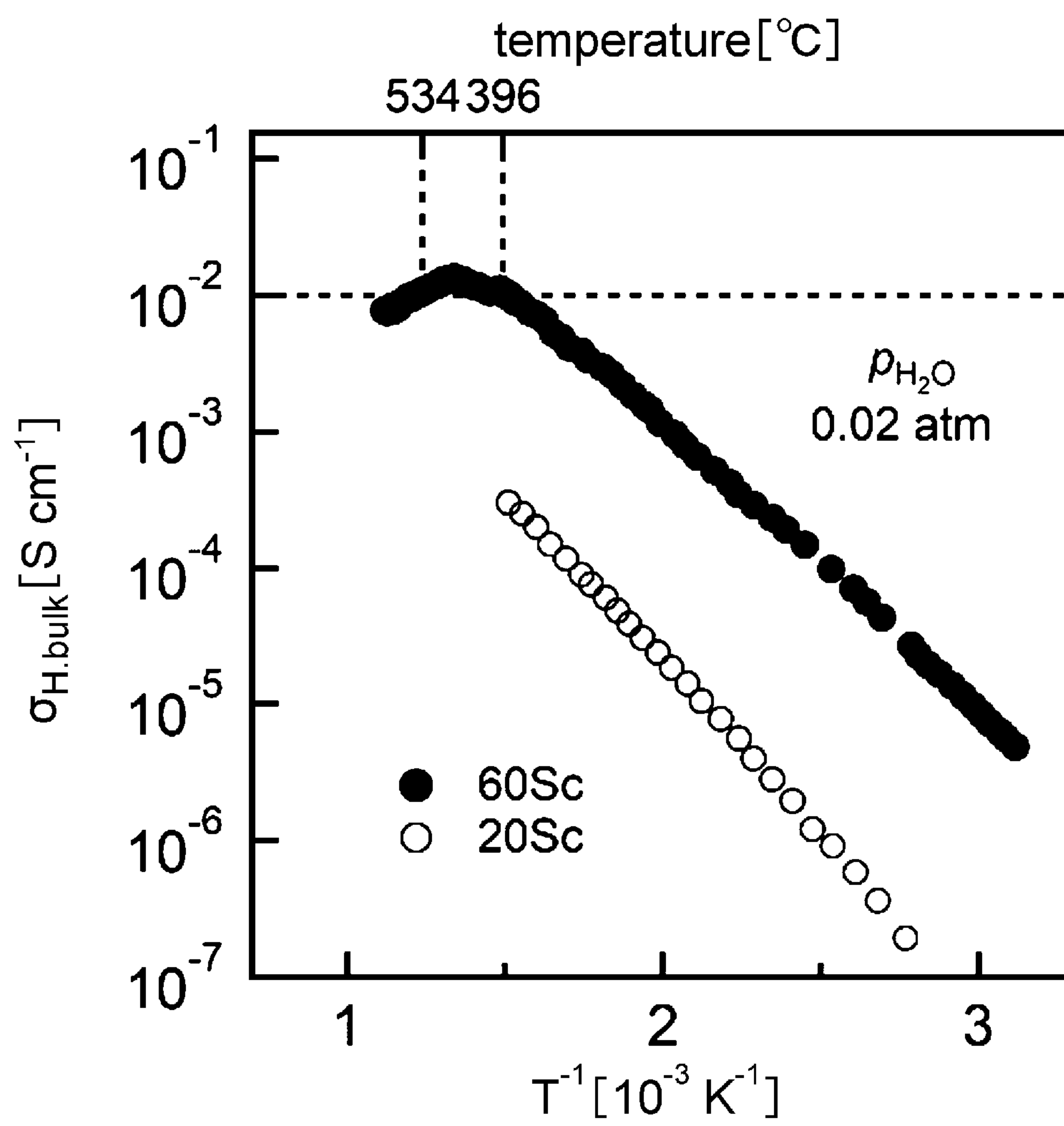
産業上の利用可能性

[0087] 本開示によれば、中温度域において、優れたプロトン伝導度及び化学的安定性を発揮し得る固体電解質を提供することができる。本開示によればまた、上述のような固体電解質を備える積層体を提供することができる。本開示によればまた、中温度域における動作に優れる燃料電池を提供することができる。

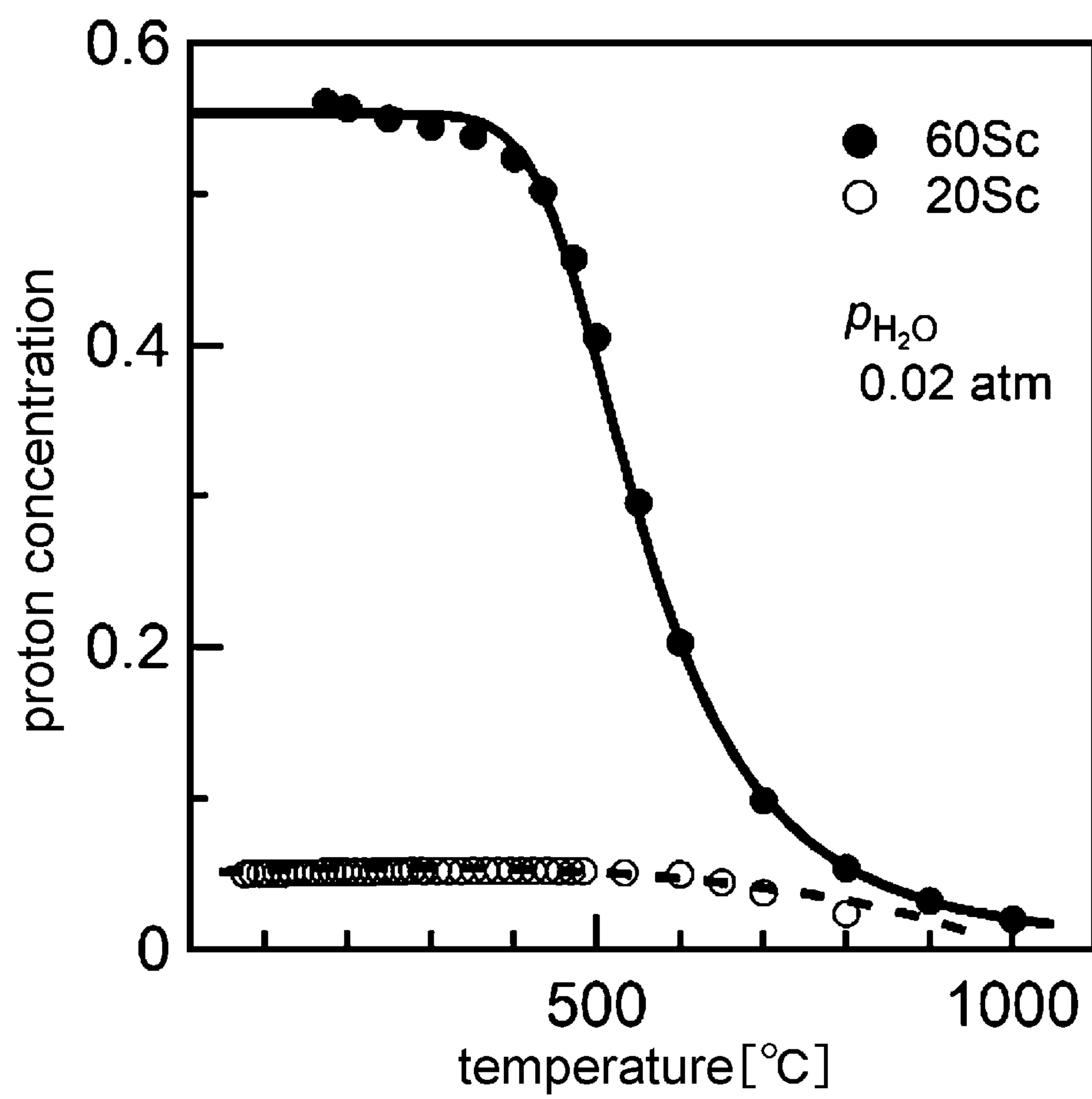
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ で表され、 x が0.20超0.65未満であり、 y が0.7 $x \sim x$ であり、 δ が0～0.15 x であるスカンジウム添加ジルコン酸バリウムを含む、固体電解質。
- [請求項2] 前記一般式において、 y は0.8 $x \sim x$ である、請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項3] 前記一般式において、 x が0.30以上0.65未満であり、 y が0.8 $x \sim x$ である、請求項1又は2に記載の固体電解質。
- [請求項4] プロトンに対する会合エネルギーが -30 kJ/mol 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項5] 結晶粒の平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項6] 結晶粒の平均粒径が $6 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項7] 第一の電極と、前記第一の電極上に設けられた電解質膜と、前記電解質膜の前記第一の電極側とは反対側に設けられた第二の電極と、を備え、
前記電解質膜が、請求項1～6のいずれか一項に記載の固体電解質を含む、積層体。
- [請求項8] 前記電解質膜が多結晶構造を有する、請求項7に記載の積層体。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載の積層体を備える、燃料電池。

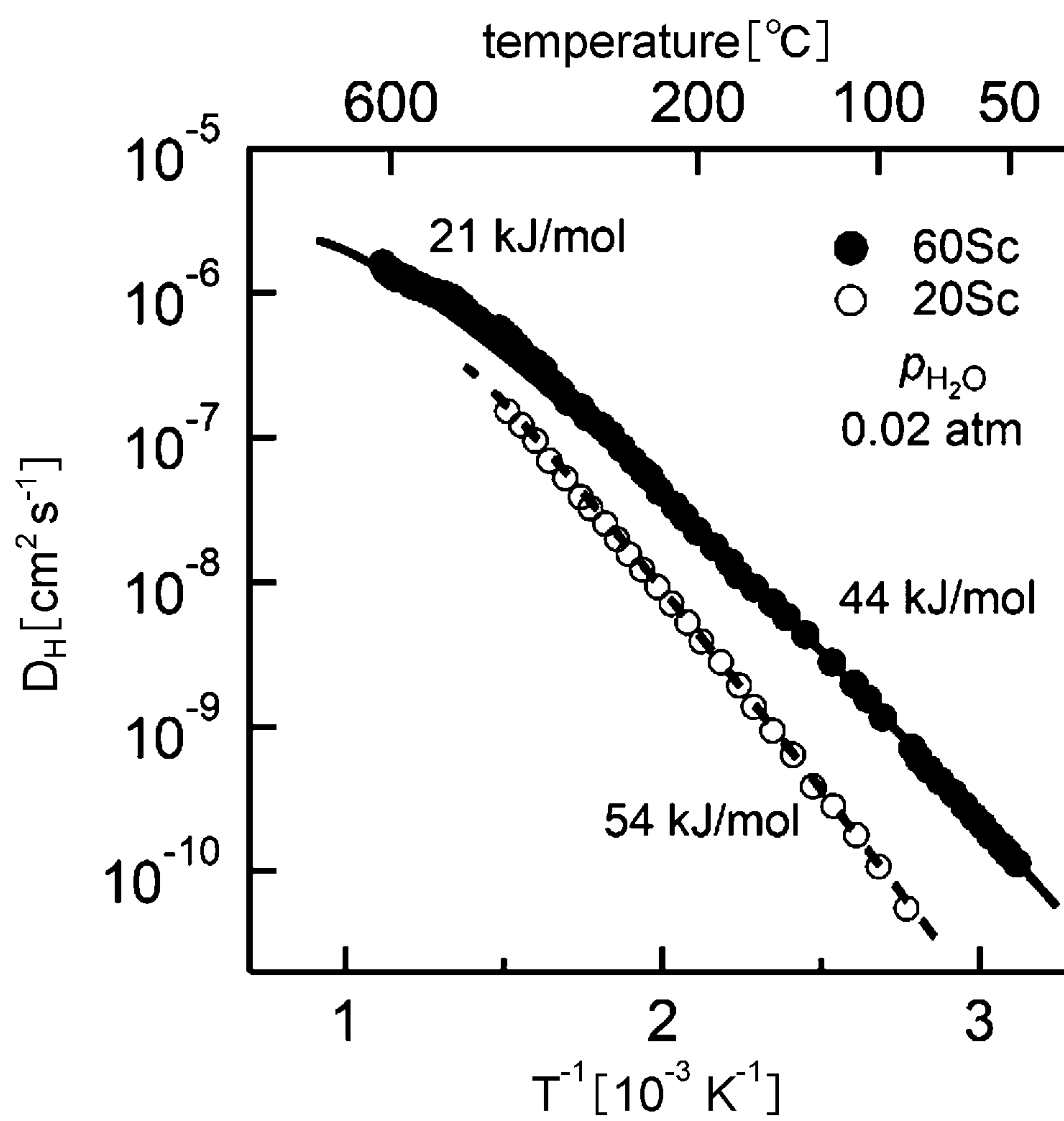
[図1]



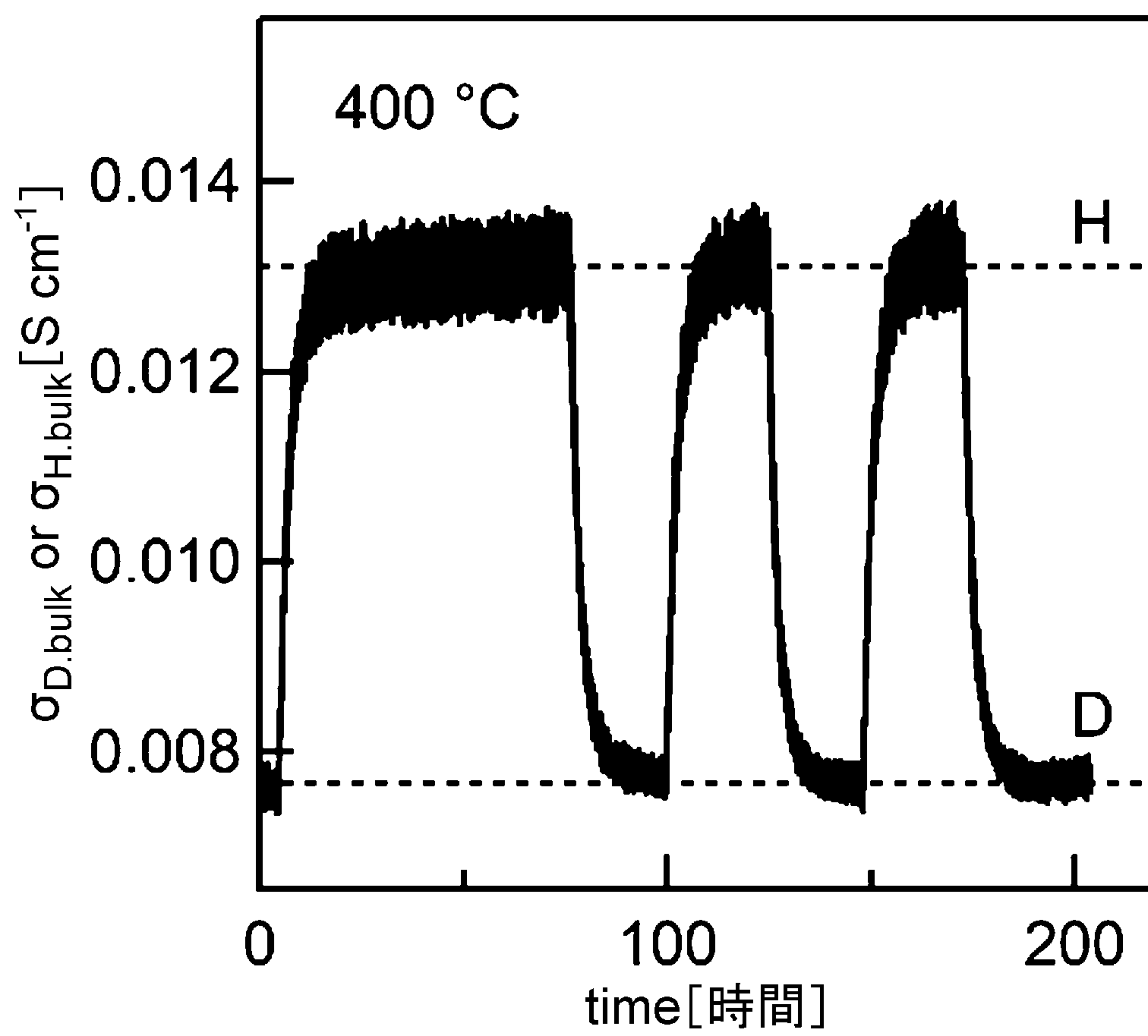
[図2]



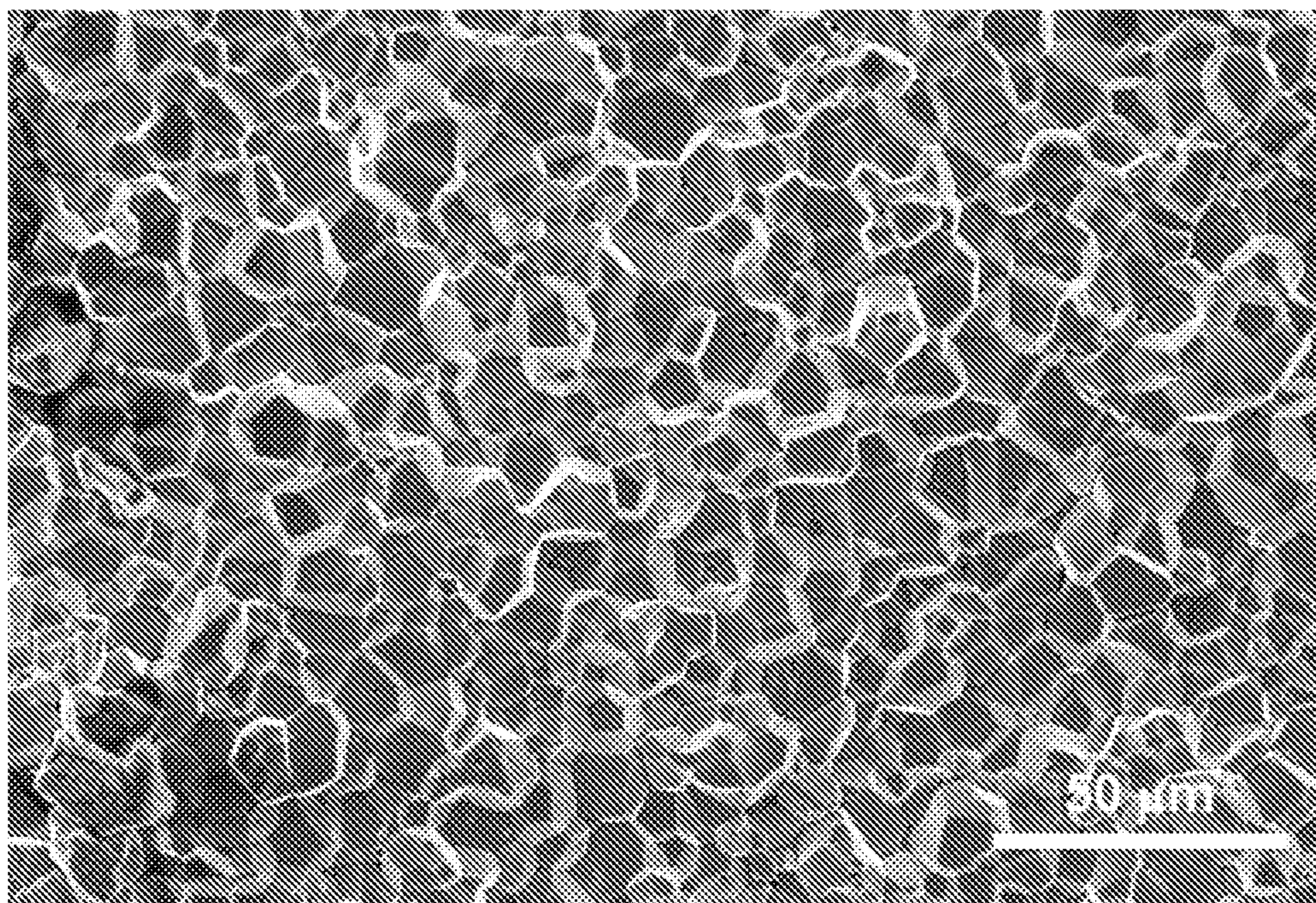
[図3]



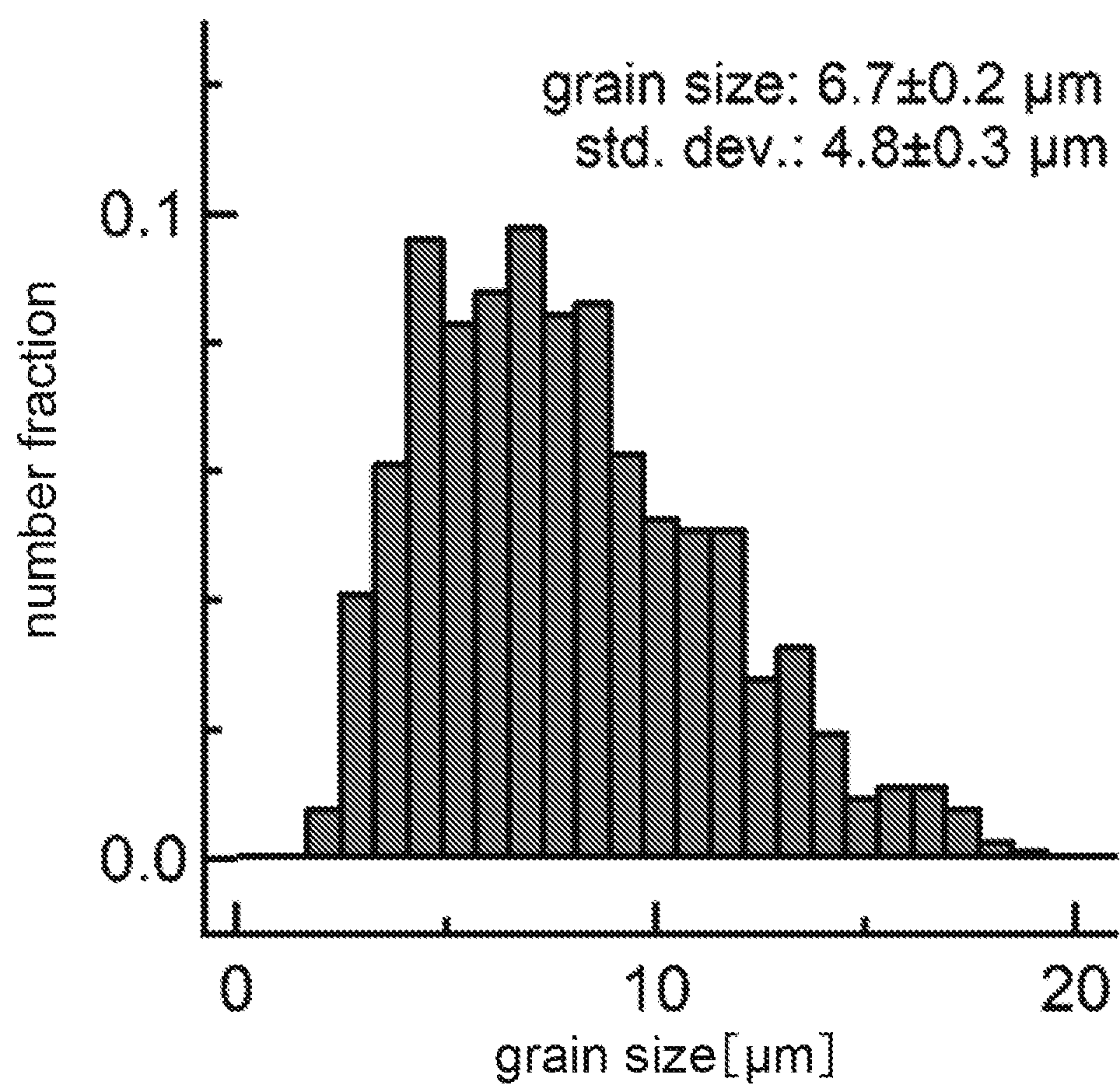
[図4]



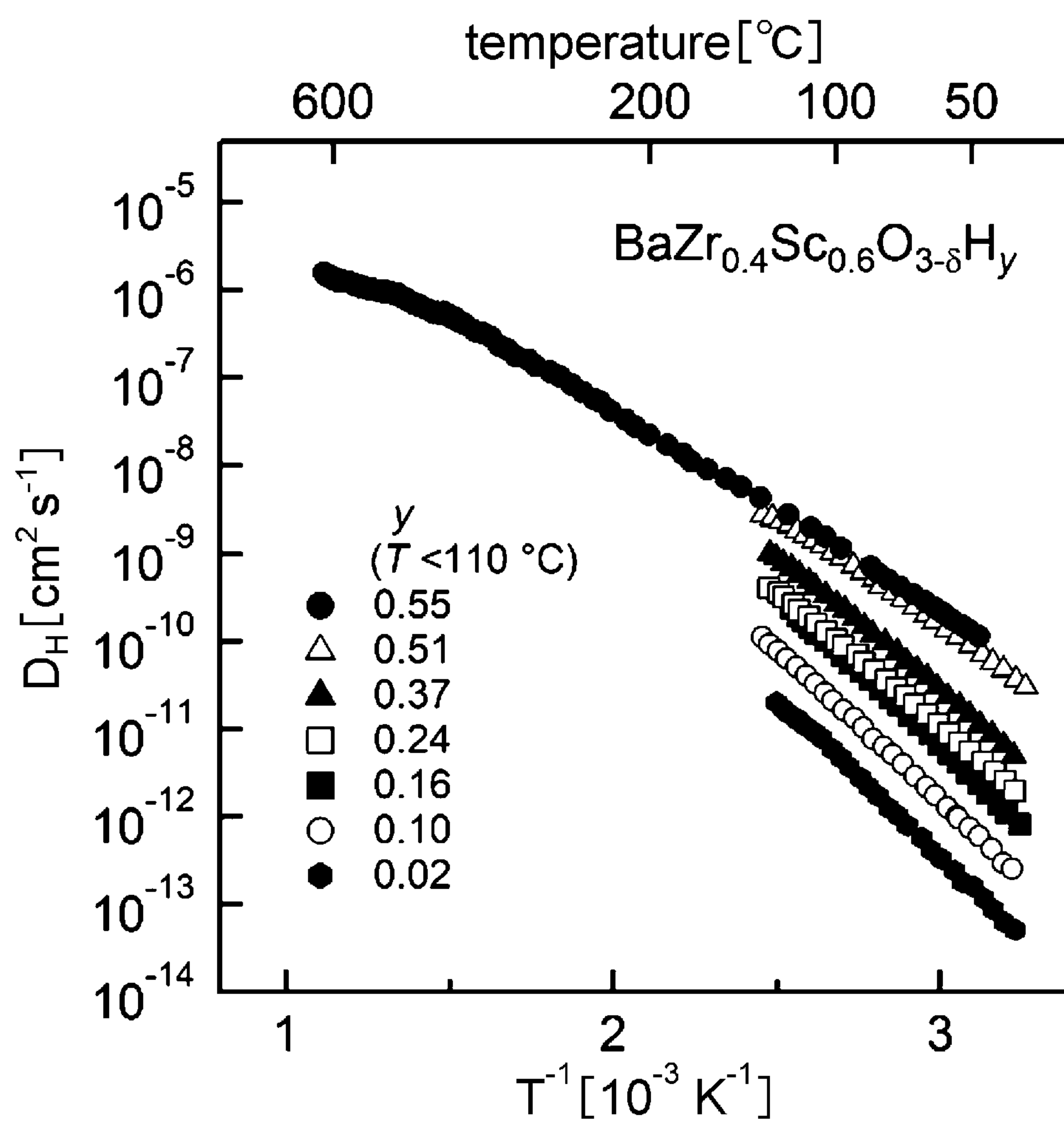
[図5]



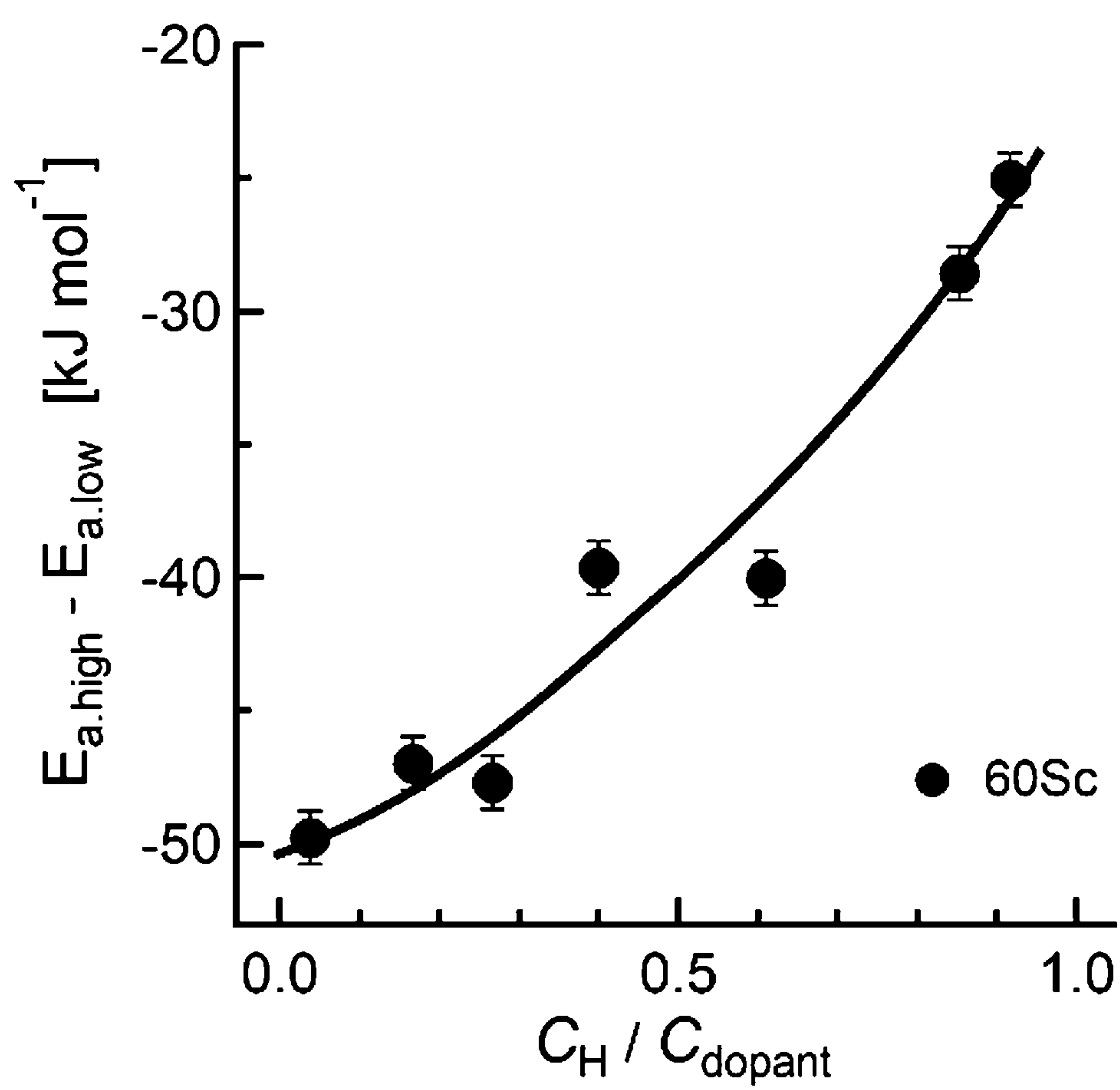
[図6]



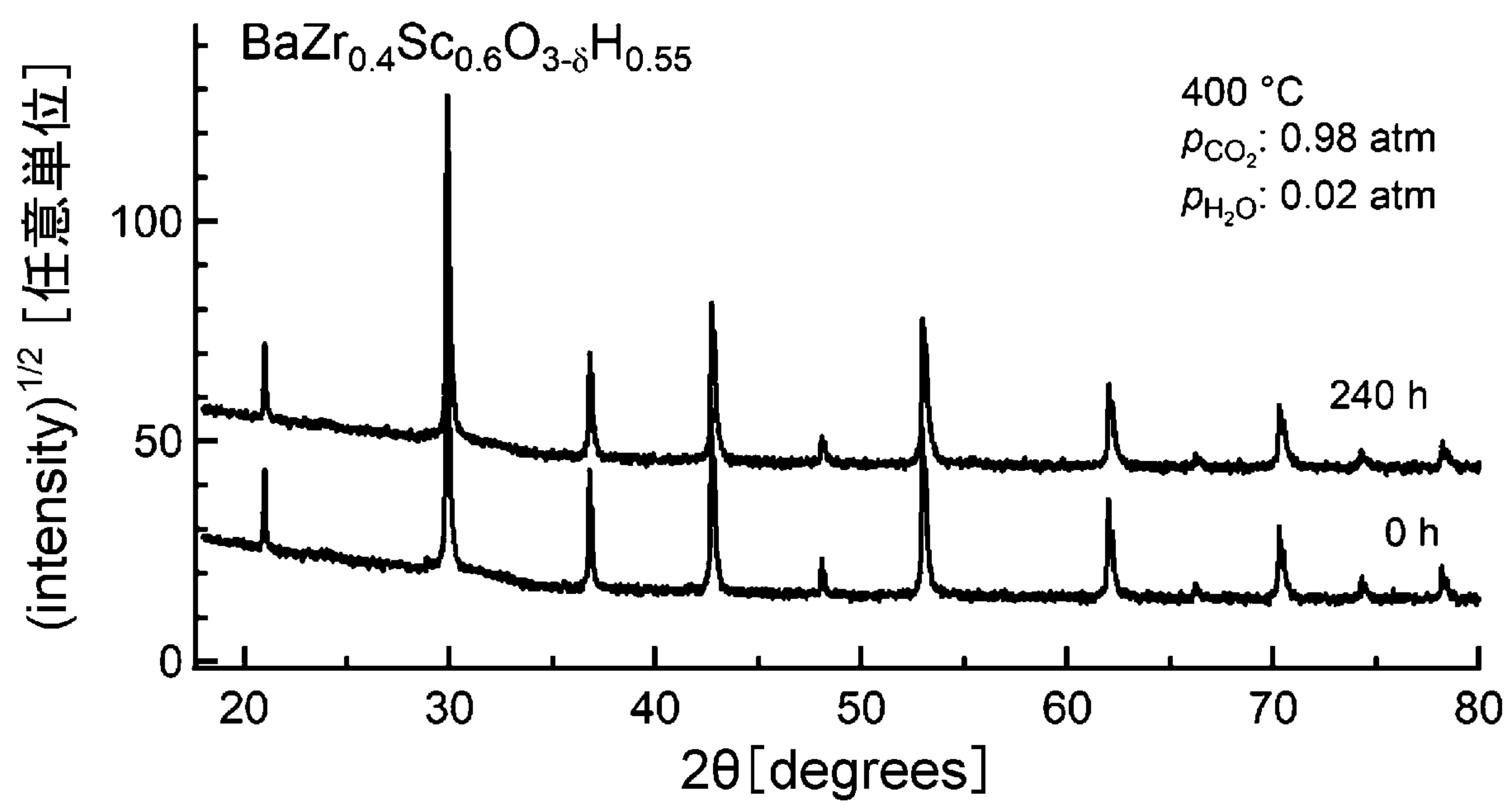
[図7]



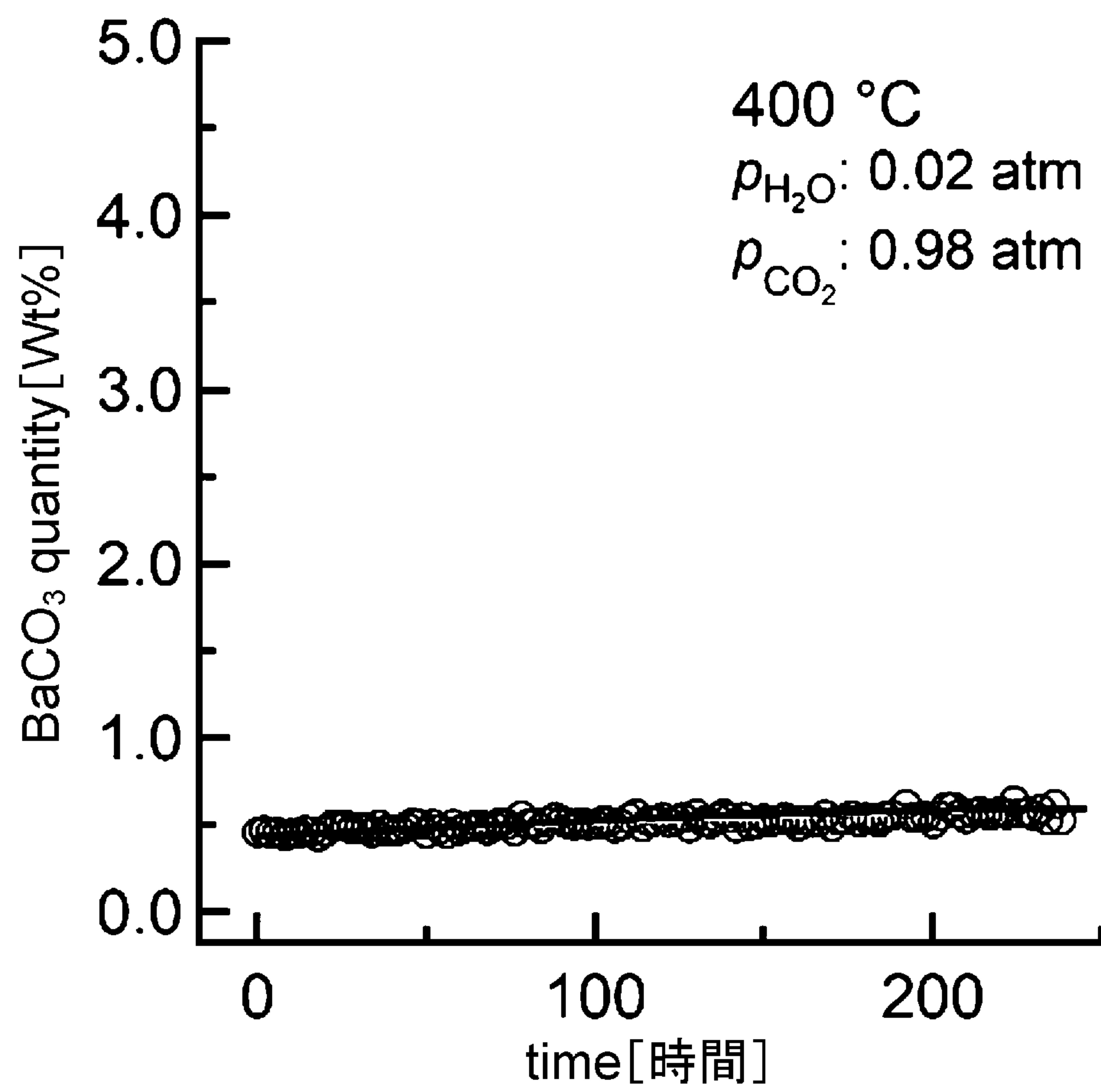
[図8]



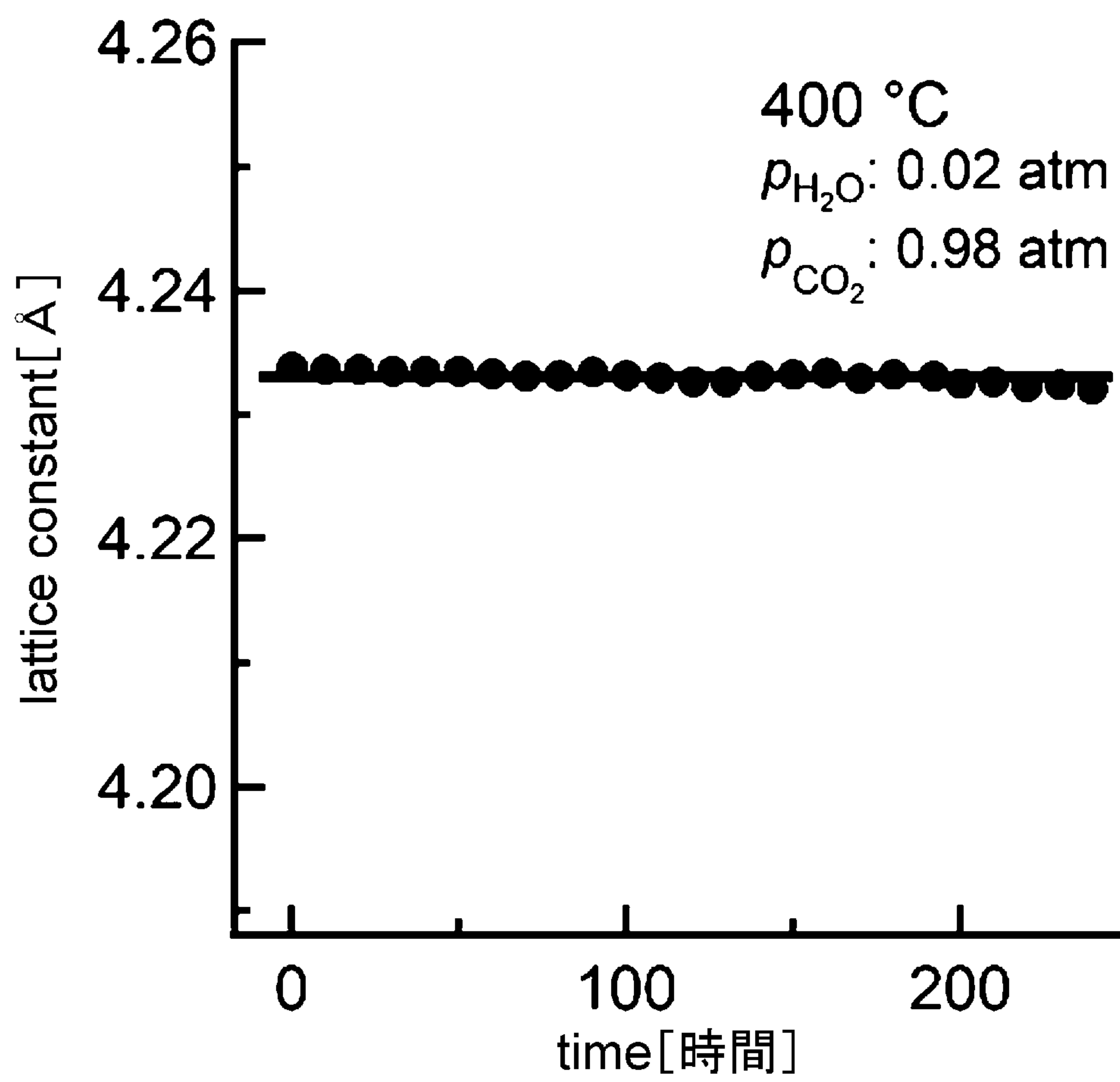
[図9]



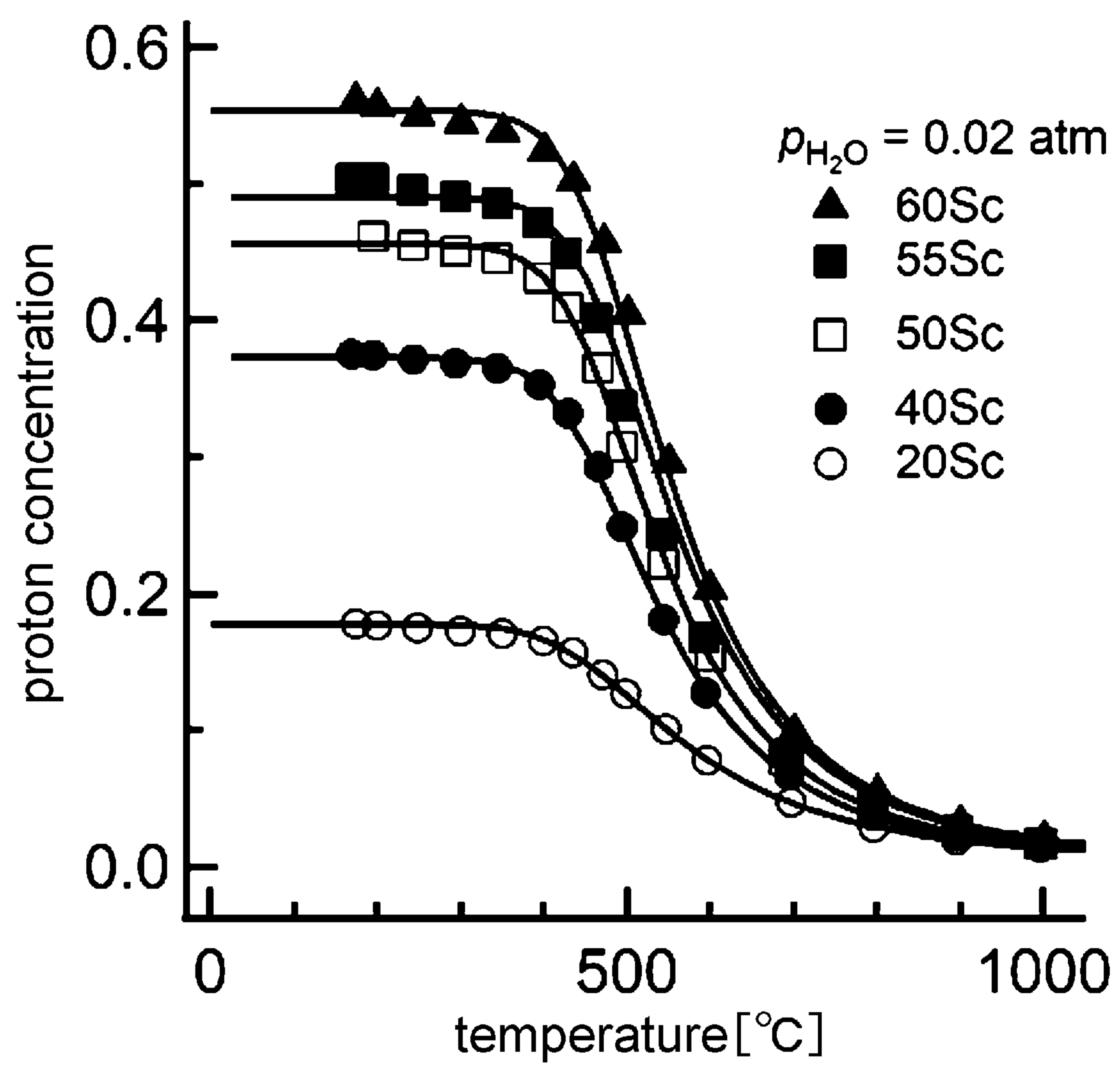
[図10]



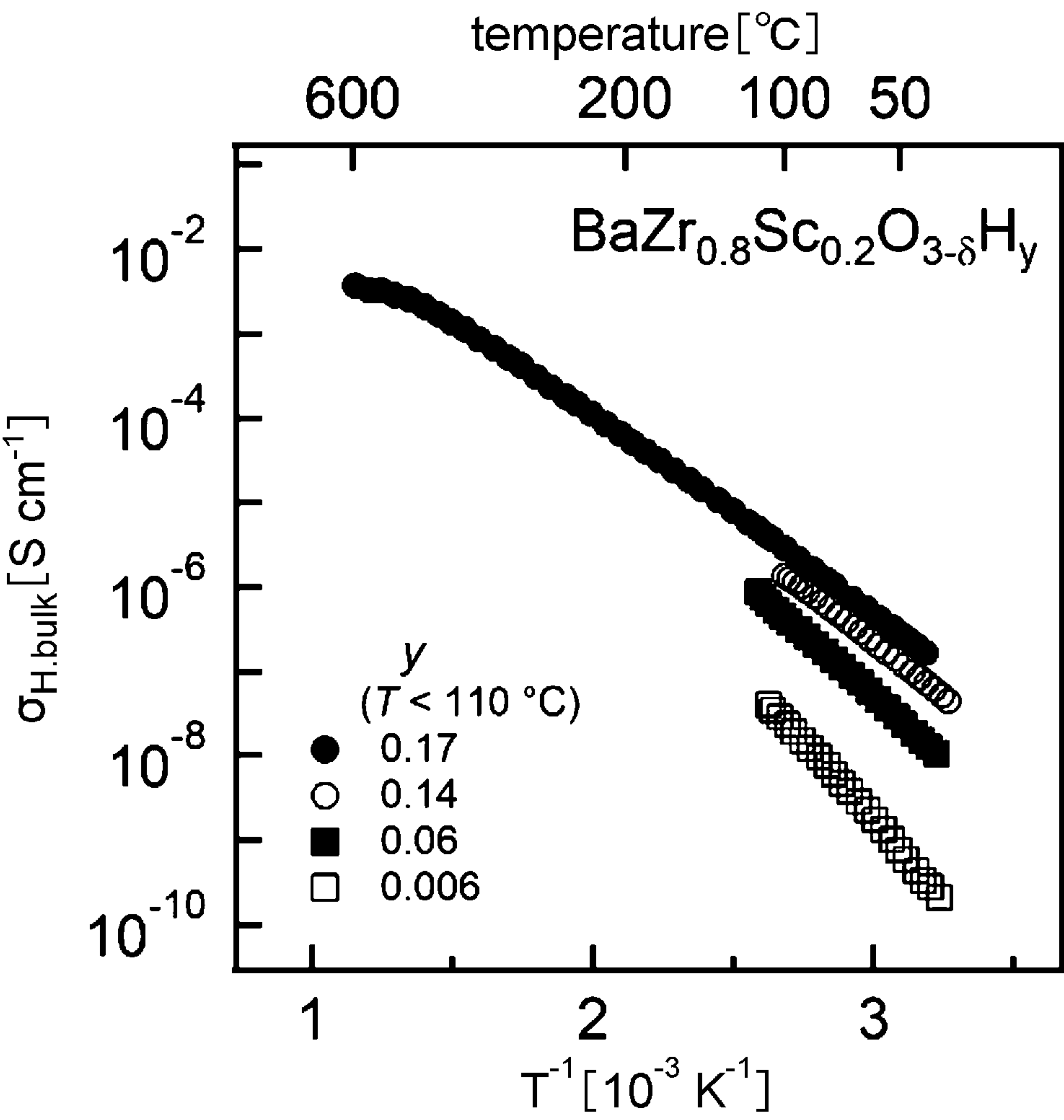
[図11]



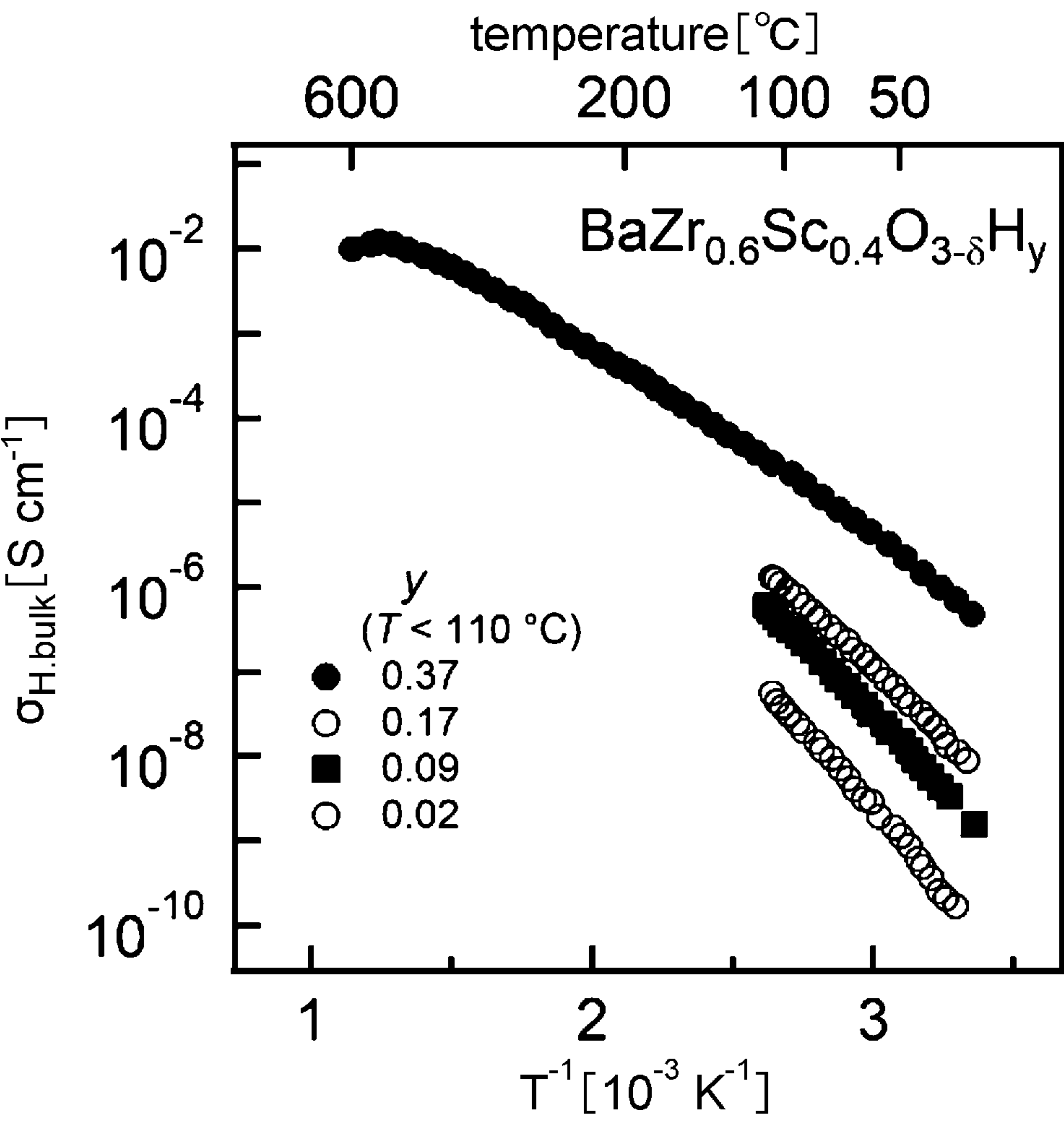
[図12]



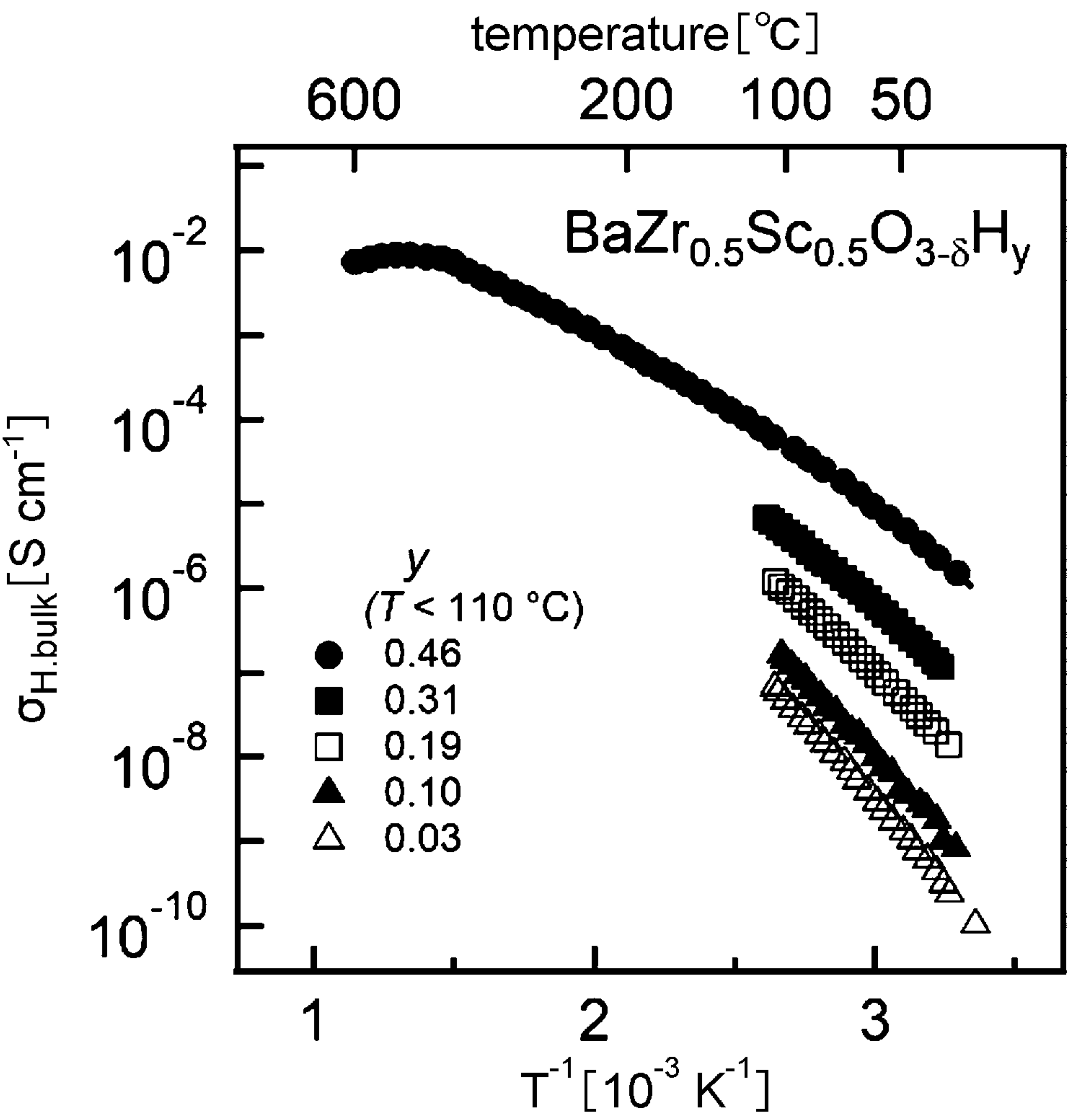
[図13]



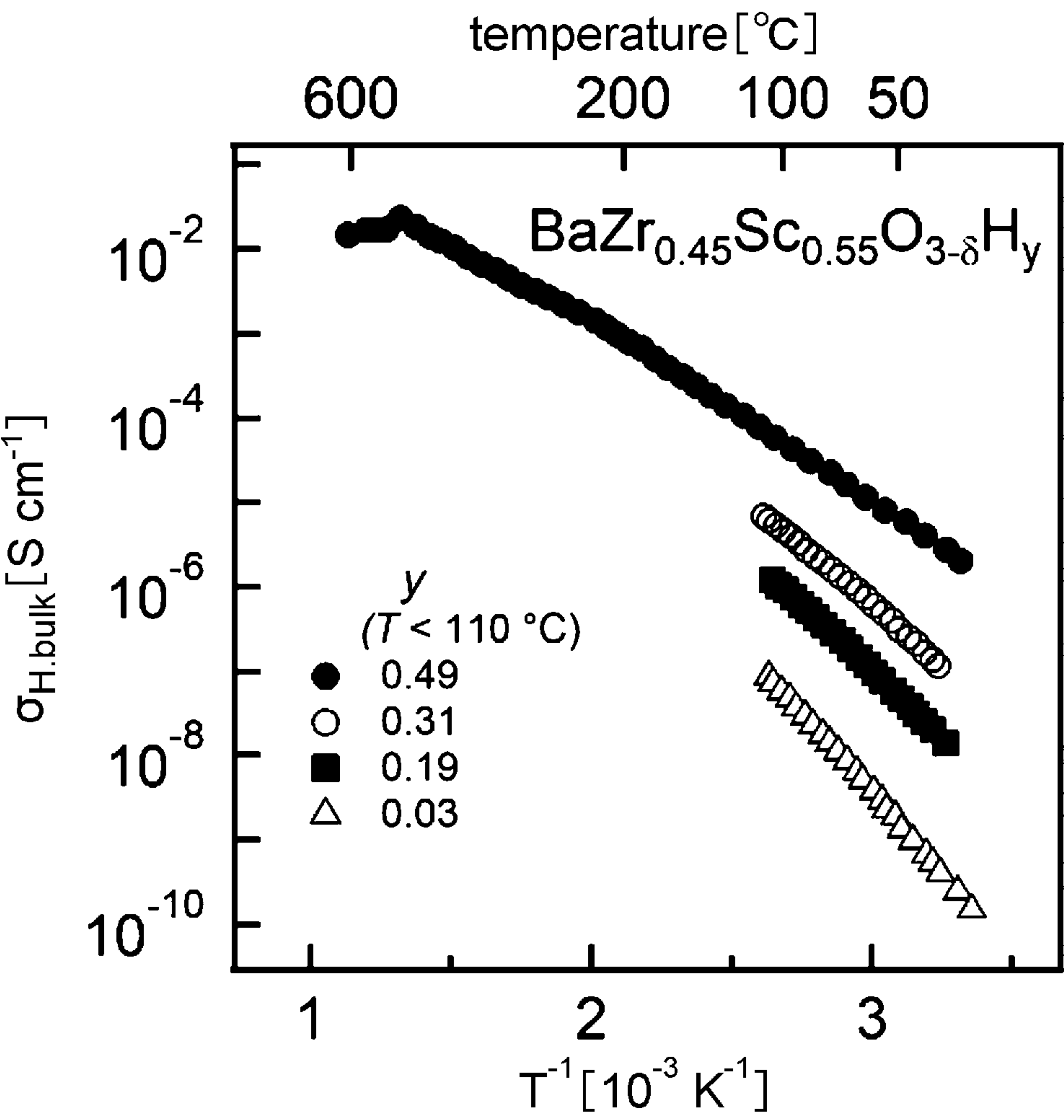
[図14]



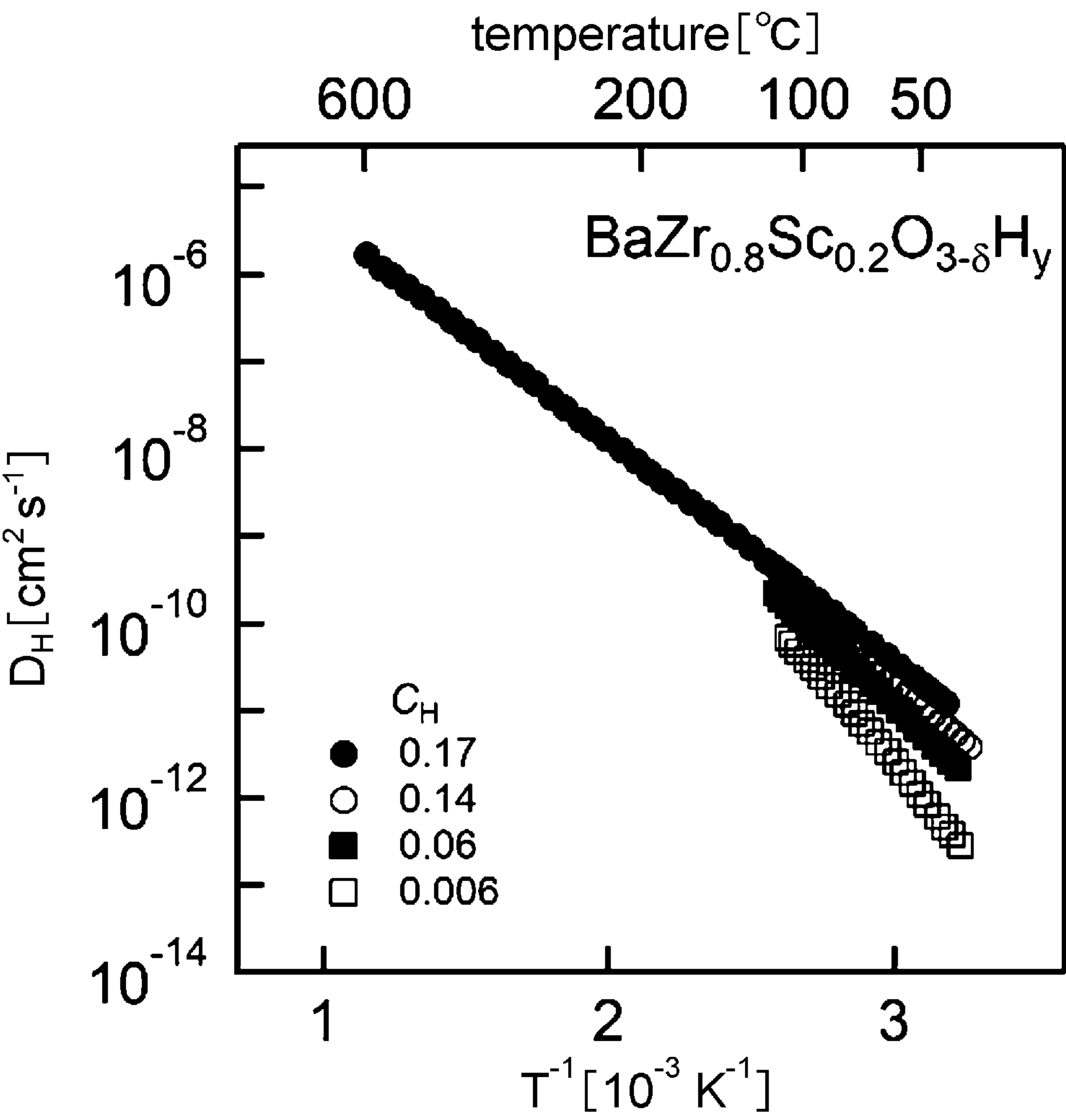
[図15]



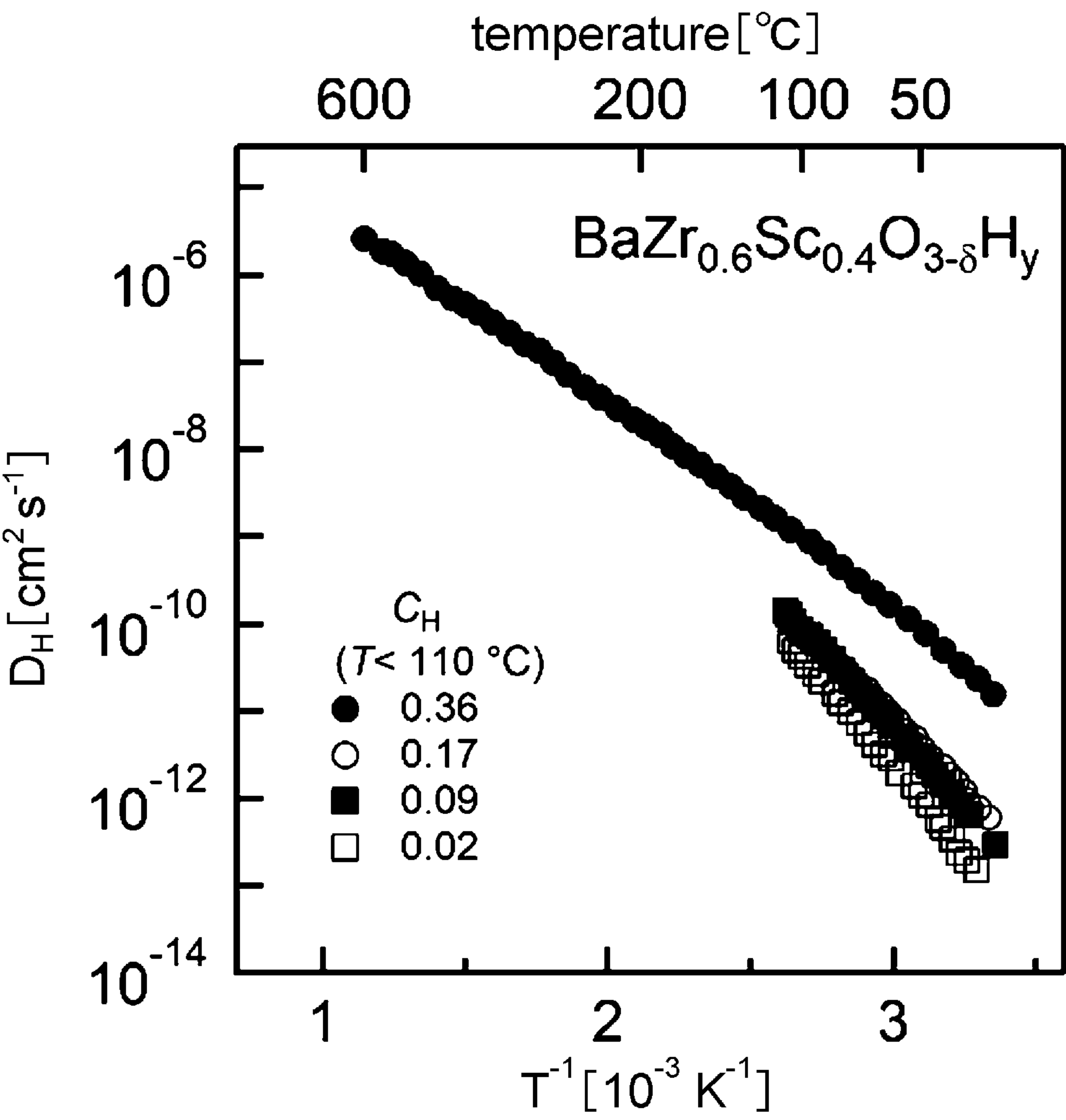
[図16]



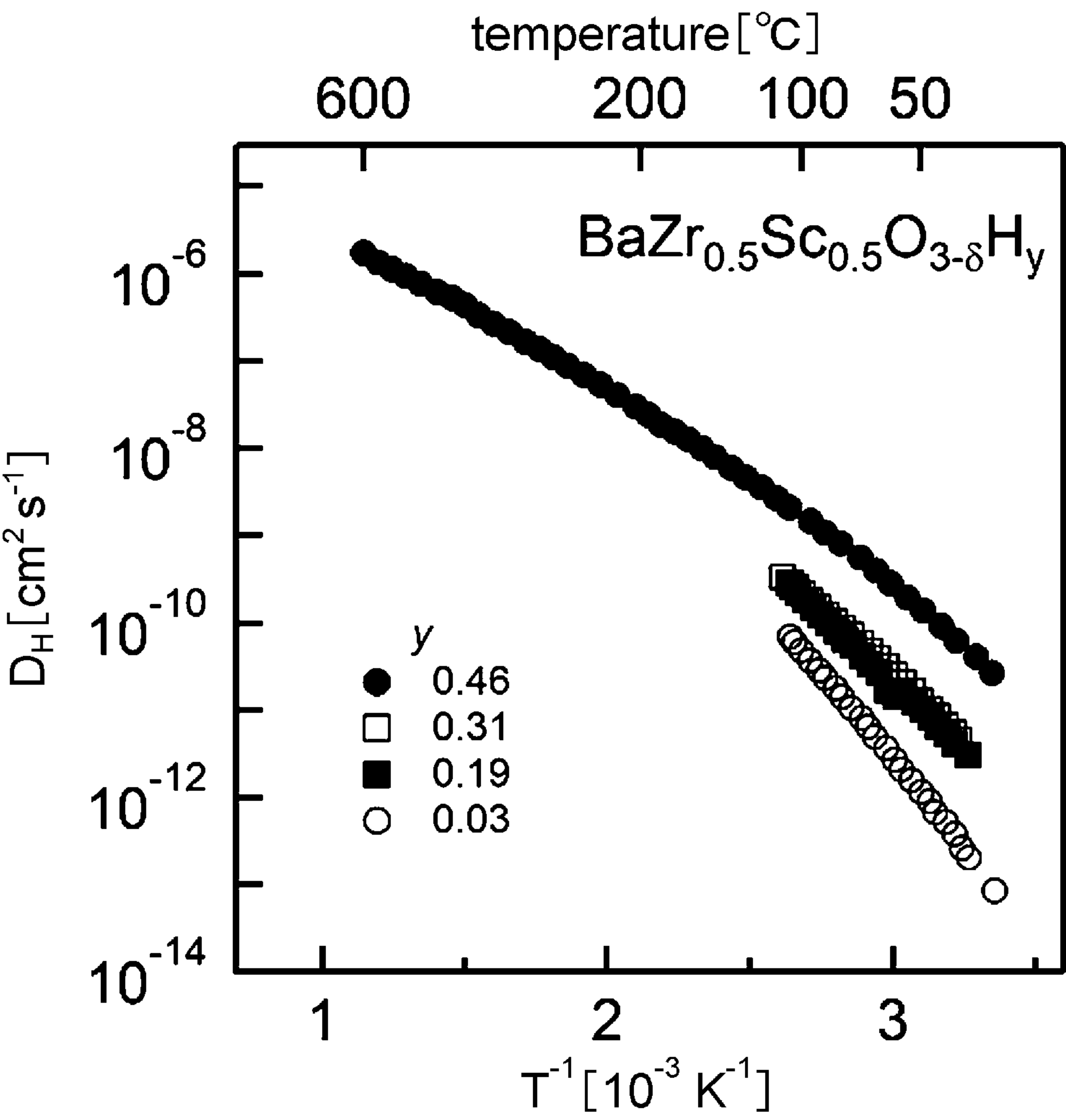
[図17]



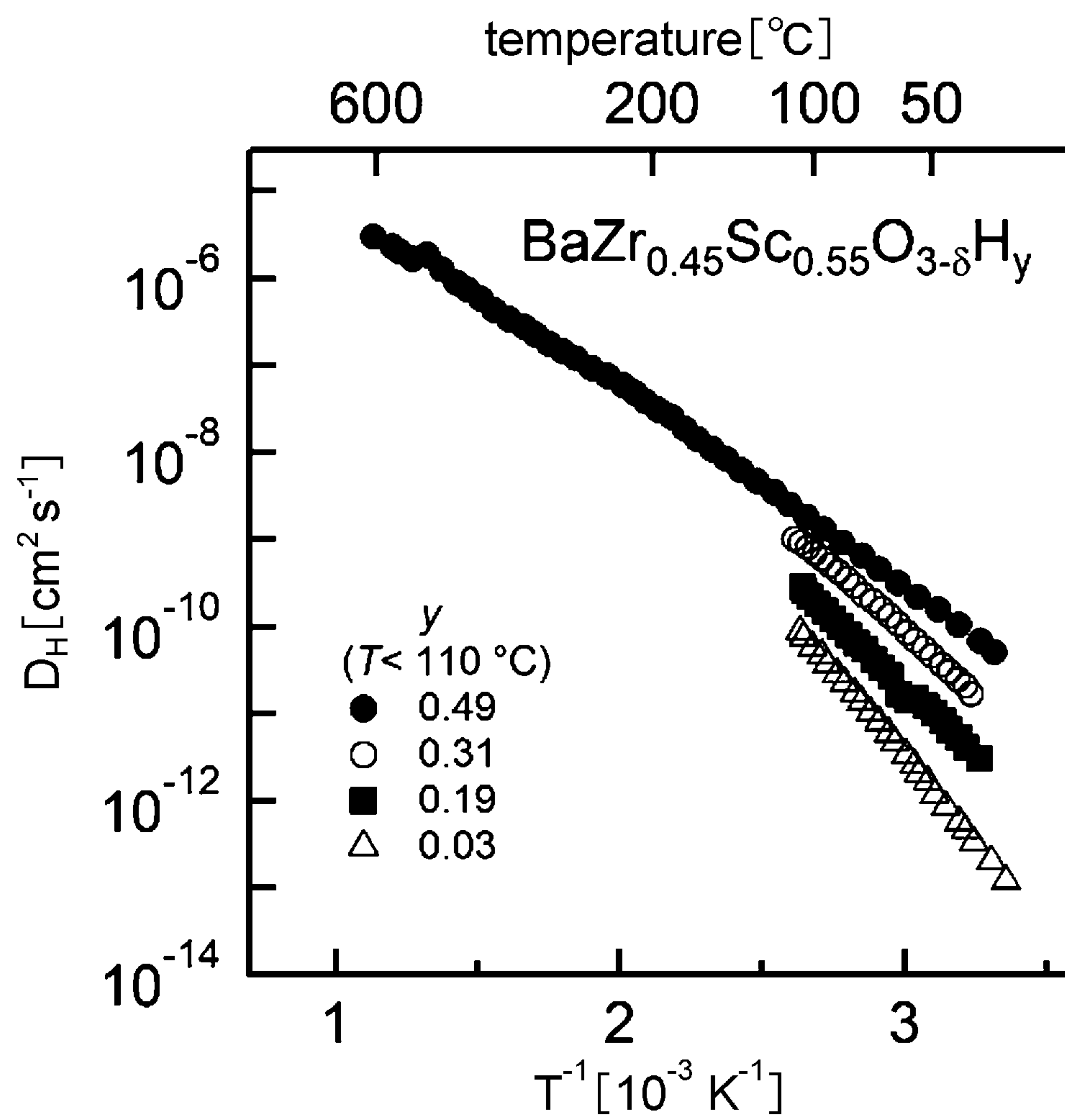
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER														
H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; C04B 35/488(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1253(2016.01)i FI: H01M8/1253; H01M8/12 101; H01B1/06 A; H01B1/08; C04B35/488														
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) H01B1/00-1/24; C04B 35/42-35/443; C04B35/46-35/51; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495														
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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Science Direct														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2019-185883 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text, all drawings	1-9												
A	JP 2018-088384 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 07 June 2018 (2018-06-07) entire text, all drawings	1-9												
A	JP 2017-188439 A (PANASONIC CORP.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text, all drawings	1-9												
A	JP 2010-282772 A (THE TOKYO ELECTRIC POWER CO., INC.) 16 December 2010 (2010-12-16) entire text, all drawings	1-9												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
<table><tr><td>* Special categories of cited documents:</td><td>"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</td></tr><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"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</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"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</td></tr><tr><td>"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)</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td></td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 08 December 2020 (08.12.2020)		Date of mailing of the international search report 22 December 2020 (22.12.2020)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/040063

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-185883 A	24 Oct. 2019	US 2019/0305332 A1	the whole document
JP 2018-088384 A	07 Jun. 2018	US 2017/0301925 A1	the whole document
JP 2017-188439 A	12 Oct. 2017	US 2017/0288248 A1	the whole document
JP 2010-282772 A	16 Dec. 2010	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/040063
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; C04B 35/488(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1253(2016.01)i FI: H01M8/1253; H01M8/12 101; H01B1/06 A; H01B1/08; C04B35/488		
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（I P C）） H01B1/00-1/24; C04B 35/42-35/443; C04B35/46-35/51; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 0 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); Science Direct		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2019-185883 A（パナソニック I P マネジメント株式会社）24.10.2019（2019 - 10 - 24） 全文、全図	1-9
A	JP 2018-088384 A（パナソニック I P マネジメント株式会社）07.06.2018（2018 - 06 - 07） 全文、全図	1-9
A	JP 2017-188439 A（パナソニック株式会社）12.10.2017（2017 - 10 - 12） 全文、全図	1-9
A	JP 2010-282772 A（東京電力株式会社）16.12.2010（2010 - 12 - 16） 全文、全図	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 08.12.2020	国際調査報告の発送日 22.12.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 太田 一平 4X 3841 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

PCT/JP2020/040063