(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
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/033865 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 35/00 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
H01M 4/88 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074254

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 19 日(19.08.2016)

(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 2015-164120 2015 年 8 月 21 日(21.08.2015) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 秋本　順二(AKIMOTO Junji); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 浜尾　尚樹(HAMAO Naoki); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片岡　邦光(KATAOKA Kunimitsu); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１　中央第５　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

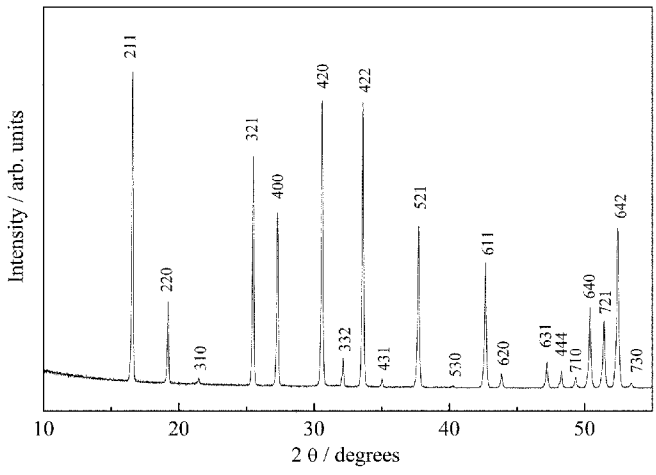
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: PROTON-CONDUCTIVE COMPLEX OXIDE AND FUEL CELL USING SAME AS ELECTROLYTE

(54) 発明の名称 : プロトン伝導性複合酸化物およびそれを電解質として使用した燃料電池



(57) **Abstract**: Provided is a complex oxide that has a space group I-43d, exhibits suitable proton conductivity, has a high hydrogen content, contains almost no impurity phase, and exhibits almost no aluminum substitution in the structure thereof. This complex oxide is represented by chemical formula $Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$ (M represents Ta and/or Nb, $3.2<x\leq 7-y$, $0.25<y<2$) and is a monophase of a garnet-type structure belonging to the cubic crystal system, and the crystal structure thereof is an I-43d space group.

(57) 要約: 水素含有量が多く、不純物相をほとんど含まず、構造中へのアルミニウムの置換がほとんどなく、プロトン伝導性に適した空間群Ｉ－４３ｄを有する複合酸化物を提供する。この複合酸化物は、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、$3.2<x\leqq 7-y$、$0.25<y<2$）で表され、立方晶系に属するガーネット型構造の単一相であり、結晶構造がＩ－４３ｄの空間群である。

WO 2017/033865 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

プロトン伝導性複合酸化物およびそれを電解質として使用した燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、高いプロトン伝導性を有する複合酸化物と、この複合酸化物を電解質として使用した燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池に使用するためのプロトン伝導性複合酸化物として、$Li_{1.7}H_{5.05}La_3Nb_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$が知られている（非特許文献１）。$Li_{1.7}H_{5.05}La_3Nb_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$は、良好なリチウム伝導性の$Li_{6.75}La_3Nb_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$を水洗し、真空乾燥させ、１５０℃でのアニール処理を繰り返すことによって作製される。しかしながら、$Li_{1.7}H_{5.05}La_3Nb_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$の結晶構造については、格子定数が報告されているのみであり、水素量とプロトン伝導性についての相関については明らかではなかった。

[0003] また、非特許文献２には、$Li_{6.75}La_3Ta_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$を常温で水洗することによって、リチウムを水素に置換できることが記載されている。しかし、水素への置換量がリチウムの２１％と少なく、空間群はリチウムイオン伝導に適したＩａ－３ｄのままであった。そもそも$Li_{6.75}La_3M_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$（ＭはＴａまたはＮｂ）は、アルミニウムがリチウム席に置換しないと単相試料が合成できないことがよく知られている。このため、単相$Li_{6.75}La_3M_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$（ＭはＴａまたはＮｂ）は、アルミニウムがプロトン伝導パスを阻害することが予測され、プロトン伝導体として適さない複合酸化物である。また、リチウムとプロトンの交換時に、この置換したアルミニウムが水酸化アルミニウムとして析出することが知られている。この析出した水酸化アルミニウムは、電解質材料の強度の低下を引き起こす。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：C.Liu, K.Rui, C.Shen, M.E.Badding, G.Zhang, Z.Wen, Journal of Power Sources, 282 (2015) p.286-293

非特許文献2：Y.Li, J.-T.Han, S.V.Vogel, C.-A.Wang, Solid State Ionics, 269 (2015) p.57-61

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高いプロトン伝導性を有する複合酸化物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本願発明者らは、リチウムイオン伝導性に優れ、アルミニウムが混入していない置換型のガーネット型リチウムイオン伝導体酸化物を、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する物質の溶液中で、８０℃以上でプロトン交換処理することによって、プロトン伝導性複合酸化物が得られることを見出した。このプロトン伝導性複合酸化物は、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよびＮｂの少なくとも一方、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）で表わされ、ガーネット型構造を有し、水酸化ランタンの不純物相としての析出がなく、プロトン伝導に適する空間群であるＩ－４３ｄをとる。そして、このプロトン伝導性複合酸化物を電解質材料として使用した燃料電池システムが発電できることを確認して、本発明の完成に至った。

[0007] 本発明の複合酸化物は、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）で表され、立方晶系に属するガーネット型構造の単一相である。本発明のプロトン伝導体は、本発明の複合酸化物を含有する。本発明の燃料電池は、燃料極と、空気極と、本発明のプロトン伝導体を含有する固体電解質とを有する。

[0008] 本発明の複合酸化物製造方法は、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO$

$_{12}$（ＭはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）で表される原料複合酸化物と、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物を接触させて、原料複合酸化物の少なくとも一部のリチウムと、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物の水素を交換する交換工程を有する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、プロトン伝導体として有用な複合酸化物が得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]燃料電池の一例を示す模式図。

[図2]実施例１で得られた原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の粉末Ｘ線回折チャート。

[図3]実施例１で得られた複合酸化物$Li_{0.89}H_{5.66}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$について、立方晶系空間群Ｉ－４３ｄで指数付けした粉末Ｘ線回折チャート。

[図4]実施例１で得られた複合酸化物$Li_{0.89}H_{5.66}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の熱重量変化を示すグラフ。

[図5]実施例１で得られた複合酸化物$Li_{0.89}H_{5.66}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$から作製した固体電解質の導電率の温度依存性を示すグラフ。

[図6]実施例２で得られた複合酸化物$Li_{1.64}H_{4.86}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$について、立方晶系空間群Ｉ－４３ｄで指数付けした粉末Ｘ線チャート。

[図7]実施例２で得られた複合酸化物$Li_{1.64}H_{4.86}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の熱重量変化を示すグラフ。

[図8]実施例３で得られた原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$の粉末Ｘ線回折チャート。

[図9]実施例３で得られた複合酸化物$Li_{1.80}H_{4.70}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$について、立方晶系空間群Ｉ－４３ｄで指数付けした粉末Ｘ線回折チャート。

[図10]実施例３で得られた複合酸化物$Li_{1.80}H_{4.70}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$の熱重量変化を示すグラフ。

[図11]実施例４で得られた複合酸化物$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の粉末Ｘ線回折チャート。

[図12]実施例４で得られた複合酸化物$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の熱重量変化を示すグラフ。

[図13]比較例１で得られた複合酸化物$Li_{1.50}H_{5.50}La_3Zr_2O_{12}$の粉末Ｘ線回折チャート。

[図14]比較例２で得られた原料複合酸化物$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$の粉末Ｘ線回折チャート。

[図15]比較例２で得られた複合酸化物$Li_{6.75-x}H_xLa_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$試料の粉末Ｘ線回折チャート。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、ガーネット型構造を有するプロトン伝導体について、プロトン交換反応がより進行し、水素含有量を多くするための製造方法、および良好なプロトン伝導性を示す立方晶系の結晶構造の空間群について鋭意検討した。その結果、ガーネット型構造を有するリチウム水素ランタンジルコニウム複合酸化物のリチウムの一部をタンタルおよび／またはニオブで置換した複合酸化物$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（ＭはＴａおよび／またはＮｂ、$3.2<x\leqq 7-y$、$0.25<y<2$）が作製可能であり、この複合酸化物を電解質に使用した中温作動型燃料電池システムで発電できることを見出した。

[0012] 特に結晶構造の最適化によって立方晶系の空間群がＩ－４３ｄとなり、結晶構造のプロトン伝導経路にリチウムが占有することがなくなり、プロトン伝導に適する結晶構造となっている。ここで空間群がＩ－４３ｄであることは、粉末Ｘ線回折測定で、指数３１０、５３０、７１０、７３０などのピークが観測されることによって確認できる。すなわち、空間群がＩａ－３ｄでは、消滅則からこれらのピークが原理的に観測されない。

[0013] その結果、公知のガーネット型構造を有する立方晶系Ｉａ－３ｄの空間群を有するプロトン伝導体と比べて、本発明の複合酸化物$Li_{7-x-y}H_xLa_3$

$Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）は、水素の含有量が多い。また、本発明の複合酸化物を含有する固体電解質で、良好なプロトン伝導性を確認できたことから、本発明は完成するに至った。

[0014] 以下、本発明の複合酸化物、プロトン伝導体、燃料電池、および複合酸化物の製造方法について、実施形態と実施例に基づいて説明する。なお、重複説明は適宜省略する。また、２つの数値の間に「～」を記載して数値範囲を表す場合、この２つの数値も数値範囲に含まれるものとする。

[0015] 本発明の実施形態に係る複合酸化物は、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）で表され、立方晶系に属するガーネット型構造の単一相である。本実施形態の複合酸化物は、結晶構造がＩ－４３ｄの空間群である。本発明の実施形態に係るプロトン伝導体は、本実施形態の複合酸化物を含有する。

[0016] 本発明の実施形態に係る複合酸化物の製造方法は、$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）で表される原料複合酸化物と、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物を接触させて、原料複合酸化物の少なくとも一部のリチウムを、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物の水素と交換する交換工程を有している。なお、水は、ヒドロキシ基を有する化合物に含まれない。

[0017] 原料複合酸化物は、リチウム原料、ジルコニウム原料、ランタン原料、ならびにタンタル原料および／またはニオブ原料を、$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）の化学組成となるように秤量・混合し、空気中などの酸素ガスが存在する雰囲気中で加熱することによって、製造することができる。リチウム原料は、金属リチウムおよびリチウム化合物の少なくとも一方である。ジルコニウム原料は、金属ジルコニウムおよびジルコニウム化合物の少なくとも一方である。ランタン原料は、金属ランタンおよびランタン化合物の少なくとも一方である。タンタル原料は、金属タンタルおよびタンタル化合物の少なくと

も一方である。ニオブ原料は、金属ニオブおよびニオブ化合物の少なくとも一方である。

[0018] リチウム、ランタン、ジルコニウム、ならびにタンタルおよび／またはニオブの２種類以上からなる化合物を用いて、$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）の化学組成となるように秤量・混合し、空気中などの酸素ガスが存在する雰囲気中で加熱することによって、原料複合酸化物を製造してもよい。

[0019] リチウム化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に制限されず、例えばLi_2CO_3、$LiOH\cdot H_2O$、$LiNO_3$、ＬｉＣｌ、Li_2SO_4、Li_2O、Li_2O_2等が挙げられる。また、$LiLaO_2$などのリチウムランタン酸化物、Li_2ZrO_3などのリチウムジルコニウム酸化物、$LiTaO_3$などのリチウムタンタル酸化物となっている化合物、$LiNbO_3$などのリチウムニオブ酸化物などをリチウム化合物として用いてもよい。これらの中でも、リチウム原料は炭酸リチウムLi_2CO_3等が好ましい。

[0020] ランタン化合物としては、ランタンを含有するものであれば特に制限されず、例えばLa_2O_3、$La_2(CO_3)_3$、$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$等が挙げられる。これらの中でも、酸化ランタンLa_2O_3等が好ましい。ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムを含有するものであれば特に制限されず、例えば$ZrCl_4$、ZrO_2等が挙げられる。

[0021] また、ジルコニウム化合物として、$La_2Zr_2O_7$などのランタンジルコニウム酸化物等が挙げられる。ジルコニウム化合物は、分離が困難なハフニウムを含有しているものが多い。しかし、２％質量程度のハフニウムがジルコニウムに混入しても、ハフニウムはジルコニウム席を置換して占有するので、最終的に得られる複合酸化物は、プロトン伝導体としての性能上特に問題がない。

[0022] タンタル化合物としては、タンタルを含有するものであれば特に制限されず、例えばTa_2O_5、$TaCl_5$等が挙げられる。これらの中でも、Ta_2O_5等が好ましい。ニオブ化合物としては、ニオブを含有するものであれば特に

制限されず、例えばNb_2O_5、$NbCl_5$等が挙げられる。これらの中でも、Nb_2O_5等が好ましい。

[0023] 具体的な原料複合酸化物の製造方法は以下のとおりである。まず、リチウム原料、ジルコニウム原料、ランタン原料、ならびにタンタル原料および／またはニオブ原料を含む混合物を調製する。リチウム、ジルコニウム、ランタン、ならびにタンタルおよび／またはニオブは、$Li_{7-y}La_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０．２５＜ｙ＜２）の化学組成となるように混合することが好ましい。各原料を均一に混合できる限り特に混合方法は限定されず、例えばミキサー等の公知の混合機を用いて、湿式または乾式で混合すればよい。

[0024] つぎに、焼成容器にこの混合物を入れて焼成する。アルミナ製の焼成容器を使用すると、この混合物中にアルミニウムが混入してしまうので好ましくない。したがって、良好なプロトン伝導体を得る目的では、非アルミナ系のセラミックス製の焼成容器などを使用することが好ましく、イットリウム安定化ジルコニア（ＹＳＺ）製の焼成容器などを使用することが好ましい。焼成温度は、原料によって適宜設定することができるが、最高温度は９００℃～１２００℃程度が好ましく、９５０℃～１１５０℃程度がより好ましい。焼成雰囲気も特に限定されず、通常は酸化性雰囲気または大気中で焼成すればよい。

[0025] また、高温焼成の時間が長い場合や焼成回数が多い場合は、リチウムが高温で揮発し、化学組成中のリチウム量が減少してしまうことある。このような場合には、目的とする$Li_{7-y}La_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０．２５＜ｙ＜２）の組成比よりも、あらかじめリチウム量を３０ｍｏｌ％以下で過剰にした混合物を用いることが好ましい。焼成時間は、焼成温度等に応じて適宜変更することができる。冷却方法も特に限定されないが、通常は自然放冷（炉内放冷）または徐冷すればよい。焼成後は、必要に応じて焼成物を公知の方法で粉砕し、最高温度を変更しながら１～２回さらに再焼成してもよい。なお、粉砕の程度は、焼成温度などに応じて適宜調節

すればよい。

[0026] こうして得られた原料複合酸化物$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）とヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物を接触させて、原料複合酸化物の少なくとも一部のリチウムと、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物の水素を交換する交換工程を経て、化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）で表わされる複合酸化物が得られる。この製造方法によれば、水酸化ランタンの生成を抑制でき、単一相としてのガーネット型プロトン伝導体が作製可能である。また、水素交換反応を確実に進行させ、複合酸化物の水素含有量を最大限とすることが可能である。

[0027] ヒドロキシ基を有する化合物としては、水系化合物または非水系化合物が挙げられる。ヒドロキシ基を有する水系化合物としては、ヒドロキシ基を有する化合物を含む酸性水溶液や純水（イオン交換水）が挙げられるが、純水（イオン交換水）が好ましい。ヒドロキシ基を有する非水系化合物としては、ヒドロキシ基を有する有機化合物、例えばアルコールが挙げられる。アルコールの中でも第一級アルコールが望ましく、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノールなどがよい。これらの中でも、沸点が低いメタノールまたはエタノールが特に好ましい。カルボキシル基を有する化合物としては、カルボキシル基を有する有機酸化合物であれば特に限定されないが、好ましくはカルボン酸が望ましく、例えば安息香酸、フタル酸、酢酸、ギ酸などが挙げられる。

[0028] 交換工程での温度（以下「交換温度」ということがある）は、使用するヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する水系化合物または非水系化合物の沸点と、イオン交換速度の観点から設定することができる。交換温度は、例えば８０℃以上が好ましく、１００℃以上がより好ましく、１２０℃以上が更に好ましい。交換温度は、溶媒の揮発をできるだけ抑制する観点から、２００℃以下であることが望ましい。交換工程での反応時間（以下「交換時間」

ということがある）は、使用するヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する水系化合物または非水系化合物の種類と量によって適宜変更することができる。交換時間は、より交換反応を進行させるためには、１２時間以上が好ましく、１００時間以上がより好ましい。

[0029] 交換温度を維持する方法（以下「加熱方法」ということがある）は、水系化合物または非水系化合物の溶媒の揮発を抑えながら加熱できる方法であれば特に限定されない。加熱方法は、例えば、冷却装置を設けた還流管を用いた加熱、または気密容器中での交換工程もしくは超臨界状態での交換工程などに対応できる連続式加熱などが好ましい。加熱方法は、ＰＴＦＥ製のビーカーをＳＵＳ製のオートクレーブ中などで加熱する方法がより好ましい。加熱後、温度が室温まで下がってから、反応に使用した溶媒でよく洗浄したのち、水またはエタノールで洗浄し、最終的には６０℃程度でよく乾燥して複合酸化物が得られる。この際、余分なリチウムを取り除くために、さらに水洗する工程を加えてもよい。

[0030] 本発明の実施形態に係る燃料電池は、$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）を電解質材料として用いるものである。固体電解質セラミックス材料として本実施形態の複合酸化物を用いること以外は、公知の中温作動型燃料電池（平板型、円筒型、円筒平板型等）の電池要素をそのまま採用することができる。この中温作動型燃料電池としては、固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、溶融塩形燃料電池、固体酸化物形燃料電池、アルカリ電解質形燃料電池、直接形燃料電池、バイオ燃料電池などが挙げられる。

[0031] 図１は、本発明の実施形態に係る燃料電池を円筒型の固体酸化物形燃料電池に適用した燃料電池１を示している。燃料電池１は、燃料極２と、インターコネクタ３と、固体電解質４と、空気極５を備えている。燃料極２と、インターコネクタ３と、空気極５は、公知の平板型、円筒型、または円筒平板型等の固体酸化物形燃料電池を構成する部材がそのまま採用できる。固体電解質４は、本実施形態の複合酸化物$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（M

はＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）を含有するプロトン伝導体を含んでいる。

[0032] 本実施形態の複合酸化物は粉体として製造される。このため、本実施形態の複合酸化物を固体電解質として使用するためには、加圧成形技術、塗工技術、または成膜技術などを適用して成形体にする。加圧成形技術として、焼結成形法、加圧成形法、通電加圧焼結法などが挙げられる。塗工技術としては、スクリーン印刷法、電気泳動（ＥＰＤ）法、ドクターブレード法、スプレーコーティング法、インクジェット法、またはスピンコート法などが挙げられる。成膜技術としては、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長（ＣＶＤ）法、電気化学気相成長法、イオンビーム法、レーザーアブレーション法、大気圧プラズマ成膜法、減圧プラズマ成膜法、またはコンポジット成膜法などが挙げられる。

[0033] 燃料極の材料としては、金属触媒とプロトン伝導体からなるセラミックス粉末材料との混合物を用いることができる。金属触媒としては、還元性雰囲気において安定で、水素酸化活性を有するニッケル、鉄、コバルト、または白金、ルテニウム、もしくはパラジウムなどの貴金属等を用いることができる。また、プロトン伝導体としては、本実施形態の複合酸化物が使用できるが、それ以外にＢａ（Ｚｒ，Ｙ）O_3、Ｓｒ（Ｚｒ，Ｙ）O_3、Ｂａ（Ｃｅ，Ｙ）O_3、またはリン酸塩系プロトン伝導性酸化物などを用いることができる。なお、金属触媒とプロトン伝導体からなるセラミックス粉末材料の混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、金属触媒への粉末修飾またはセラミックス材料への金属触媒修飾であってもよい。

[0034] 空気極の材料としては、固体酸化物形燃料電池の空気極材料として公知の粉末セラミックス材料が使用できる。例えば、ペロブスカイト型構造等を有するＣｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、またはＭｎ等の金属酸化物を用いることができる。具体的には（Ｓｍ，Ｓｒ）CoO_3、（Ｌａ，Ｓｒ）MnO_3、（Ｌａ，Ｓｒ）CoO_3、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｆｅ，Ｃｏ）O_3、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ）O_3などの酸化物が挙げられる。これらの中でも（Ｌａ，Ｓ

ｒ）（Ｆｅ，Ｃｏ）O_3が好ましい。これらのセラミックス材料は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

実施例

[0035] 以下の実施例で本発明の特徴をより一層明確にする。本発明は、これらの実施例に限定されない。

[0036] ［実施例１］

（原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の合成）

炭酸リチウム（Li_2CO_3、レアメタリック製、純度９９．９９％）、酸化ランタン（La_2O_3、レアメタリック製、純度９９．９９％）、酸化ジルコニウム（ZrO_2、レアメタリック製、純度９９．９９％）、酸化タンタル（Ta_2O_5、レアメタリック製、純度９９．９９％）の各原料粉末を、物質量比（ｍｏｌ比）でＬｉ：Ｌａ：Ｚｒ：Ｔａ＝８．４５：３：１．５：０．５となるように秤量した。遊星ボールミル（ＦＲＩＴＣＨ製、Ｐ－７型）とジルコニアボールを用いて、３５０ｒｐｍで１００分間、エタノール中で各原料粉末を混合した。そして、混合粉末とエタノールを分離した後、アルミナるつぼ（ニッカトー製、グレードＳＳＡ－Ｓ、型番Ｃ３）に充填し、マッフル炉（ヤマト科学製、ＦＰ３１０）を用いて、空気中８５０℃で３時間加熱した。その後、遊星ボールミルとジルコニアボールを用いて、３００ｒｐｍで１００分間、エタノール中で得られた仮焼粉末を混合・粉砕を行った。

[0037] 一軸成形機を用いて、得られた粉末を６０ＭＰａでΦ１０ｍｍのペレット状に成形した。その後、この成形体をＹＳＺ－３Ｙるつぼに入れ、高温ボックス炉（Ｋｏｙｏ製、ＫＢＦ５２４Ｎ１）を用いて、空気中１１５０℃で４時間加熱して原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$を得た。粉末Ｘ線回折装置（リガク製、商品名ＳｍａｒｔＬａｂ（比較例１を除いて以下同様））を用いて、この原料複合酸化物の結晶構造を調べた。この原料複合酸化物は、良好な結晶性を有するとともに、公知の立方晶系である空間群Ｉａ－３ｄに属するガーネット型構造の単一相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図２に示す。

[0038] （複合酸化物$Li_{0.89}H_{5.66}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の合成と評価）

上記で合成した原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$粉体１ｇと無水エタノール（和光純薬製、特級試薬）２０ｍＬを、内容積１００ｍＬのＰＴＦＥ製ビーカーに入れ、それをＳＵＳ製耐圧容器にセットした。このＳＵＳ製耐圧容器を乾燥器に入れ、最高温度１２０℃で１２０時間保持した。その後冷却し、エタノールで洗浄して粉体のみを取り出した。そして、空気中６０℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0039] 粉末Ｘ線回折装置により、得られた複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な結晶性を有するガーネット型構造の単一相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図３に示す。最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、立方晶系のａ軸長は、１３．０４４３（１）Åと決定され、格子定数からもガーネット型構造を保持していることが確認された。

[0040] また、図３に示すように、２２°、４１°、４９°、５３°付近で、公知のＩａ－３ｄの空間群では指数付けできない新たなピークが観測された。これらのピークは、同じ立方晶系の空間群Ｉ－４３ｄで、それぞれ指数３１０、５３０、７１０、７３０で指数付け可能である。本実施例で得られた複合酸化物は、これまでに報告がない新しい結晶構造を有することが確認された。

[0041] つぎに、示差熱熱重量同時測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー製、ＥＸＳＴＡＲ ＴＧ／ＤＴＡ７２００）を用いて、乾燥空気雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎ、温度範囲２０℃～８００℃で、この複合酸化物の熱分析を行った。この熱重量（ＴＧ）曲線を図４に示す。２０℃から８００℃までの重量減少は６．０１ｗｔ％であった。この重量減少は、複合酸化物に含まれる水素がH_2Oとして揮発したことに起因すると仮定すると、この複合酸化物の化学式は、$Li_{0.89}H_{5.66}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$と算出できた。本実施例の方法で、原料複合酸化物に含まれる多くのリチウムが、水素に交換されたことが確認された。

[0042] また、粉末試料を６０ＭＰａの圧力でΦ１０ｍｍのペレット状に成形することで固体電解質を作製し、固体電解質の両面にＡｕをΦ７ｍｍでスパッタリングしてブロッキング電極とすることにより、周波数応答アナライザ（ＦＲＡ）（ソーラトロン社製、１２６０型）を用いて、周波数３２ＭＨｚ～１００Ｈｚ、振幅電圧１００ｍＶの条件で導電率を測定した。そして、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から導電率を算出した。

[0043] さらに、この固体電解質をヒーターで１５０℃～２５０℃に加熱し、所定の温度を維持しながら固体電解質の導電率を測定し、固体電解質の導電率の温度依存性を確認した。固体電解質の導電率の温度依存性を図５に示す。図５に示すように、測定温度２５０℃で、導電率１．６×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍとなり、交換したプロトンによるプロトン伝導性が明らかとなった。すなわち、本実施例で得られた複合酸化物は、燃料電池の電解質として使用できる。

[0044] ［実施例２］

（複合酸化物$Li_{1.64}H_{4.86}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の合成）

実施例１の原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$粉体１ｇと純水２０ｍＬを、内容積１００ｍＬのＰＴＦＥ製ビーカーに入れ、それをＳＵＳ製耐圧容器にセットした。このＳＵＳ製耐圧容器を乾燥器に入れ、最高温度１２０℃で２４時間保持した。その後冷却し、純水で洗浄して粉体のみを取り出した。そして、空気中６０℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0045] 粉末Ｘ線回折装置により、得られた複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な結晶性を有するガーネット型構造の単一相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図６に示す。最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、立方晶系のａ軸長は、１３．０４１１（１）Åと決定され、格子定数からもこの複合酸化物がガーネット型構造を保持していることが確認された。また、実施例１の無水エタノールの水素と原料複合酸化物のリチウムを交換する工程と同様に、本実施例の水の水素と原料複合酸化物のリチウムを交換する工程でも

、水酸化ランタンが析出しなかった。

[0046] また、図６に示すように、２２°、４１°、４９°、５３°付近で、公知のＩａ－３ｄの空間群では指数付けできない新たにピークが観測された。これらのピークは、同じ立方晶系の空間群Ｉ－４３ｄで、それぞれ指数３１０、５３０、７１０、７３０で指数付け可能である。本実施で得られた複合酸化物は、これまでに報告がない新しい結晶構造を有することが確認された。

[0047] つぎに、実施例１と同様にして、この複合酸化物の熱分析を行った。このＴＧ曲線を図７に示す。２０℃から８００℃までの重量減少は５．１３ｗｔ％であった。この重量減少が実施例１の場合と同様であると仮定すると、この複合酸化物の化学式は、$Li_{1.64}H_{4.86}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$と算出できた。処理時間が２４時間であったにもかかわらず、本実施例の合成方法で、原料複合酸化物に含まれる多くのリチウムが、水素に交換されたことが確認された。

[0048] ［実施例３］

（原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$の合成）

酸化タンタルに代えて、酸化ニオブ（Nb_2O_5、レアメタリック製、純度９９．９９％）を用いて、物質量比でＬｉ：Ｌａ：Ｚｒ：Ｎｂ＝８．４５：３：１．５：０．５となるように各原料粉末を秤量したことを除いて、実施例１と同様にして、原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$試料を得た。粉末Ｘ線回折装置を用いて、この原料複合酸化物の結晶構造を調べた。この原料複合酸化物は、良好な結晶性を有するとともに、公知の立方晶系である空間群Ｉａ－３ｄに属するガーネット型構造の単一相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図８に示す。

[0049] （複合酸化物$Li_{1.80}H_{4.70}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$の合成）

上記で合成した原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$を用いたことを除いて、実施例１と同様にして複合酸化物の粉体試料を得た。粉末Ｘ線回折装置により、得られた複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な結晶性を有するガーネット型構造の単一相であることが確認さ

れた。この粉末Ｘ線回折チャートを図９に示す。最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、立方晶系のａ軸長は、１３．０４４７（３）Åと決定され、格子定数からもこの複合酸化物がガーネット型構造を保持していることが確認された。

[0050] また、図９に示すように、２２°、４１°、４９°、５３°付近で、公知のＩａ－３ｄの空間群では指数付けできない新たなピークが観測された。これらのピークは、同じ立方晶系の空間群Ｉ－４３ｄで、それぞれ指数３１０、５３０、７１０、７３０で指数付け可能である。本実施で得られた複合酸化物は、これまでに報告がない新しい結晶構造を有することが確認された。

[0051] つぎに、実施例１と同様にして、この複合酸化物の熱分析を行った。このＴＧ曲線を図１０に示す。２０℃から８００℃までの重量減少は５．２３ｗｔ％であった。この重量減少が実施例１の場合と同様であると仮定すると、この複合酸化物の化学式は、$Li_{1.80}H_{4.70}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$と算出できた。本実施例の合成方法で、原料複合酸化物に含まれる多くのリチウムが、水素に交換されたことが確認された。

[0052] ［実施例４］

（複合酸化物$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$の合成）

実施例１の原料複合酸化物$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$粉体１ｇと、純水２０ｍＬと、安息香酸（$C_7H_6O_2$、和光純薬製、純度９９．５％）粉末２ｇを、内容積１００ｍＬのＰＴＦＥ製ビーカーに入れ、それをＳＵＳ製耐圧容器にセットした。このＳＵＳ製耐圧容器を乾燥器に入れ、最高温度２００℃で２４時間保持した。その後冷却し、エタノールで洗浄して粉体のみを取り出した。そして、空気中６０℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0053] 粉末Ｘ線回折装置により、この複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な結晶性を有するとともに、公知の正方晶系に属するガーネット型構造の単一相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図１１に示す。図１１に示すように、この複合酸化物のチャートは、原料複

合酸化物のチャート（図２）と比較すると、正方晶系のピーク分離がなく立方晶化している。また、２２°、５３°付近に明確なピークが観測されていることから、この複合酸化物の結晶構造はＩａ－３ｄではなく、Ｉ－４３ｄの空間群であることが確認できた。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、立方晶系のａ軸長は、１３．０４３９（１）Åであった。

[0054] つぎに、実施例１と同様にして、この複合酸化物の熱分析を行った。このＴＧ曲線を図１２に示す。２０℃から８００℃までの重量減少は７．５４ｗｔ％であった。原料複合酸化物の全てのリチウムが水素に交換された$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$に含まれる水素が$H_2O$として揮発した場合の重量減少の計算値は６．９４ｗｔ％である。この複合酸化物の重量減少７．５４ｗｔ％は、この計算値６．９４ｗｔ％を上回っている。このため、この複合酸化物は$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$であると算出できる。本実施例の合成方法で、原料複合酸化物のすべてのリチウムが水素に交換できていることが確認できた。

[0055] （複合酸化物$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$電解質の作製）

さらに、この複合酸化物$H_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$粉末０．０５ｇに、ＰＴＦＥ粉末を４ｗｔ％の割合で混合し、一軸加圧成形法で６０ＭＰａにて加圧してペレット状のコンポジット膜を得た。得られたコンポジット膜は、直径１０ｍｍ、厚さ０．２５ｍｍ、質量０．０４７４ｇの緻密な膜状成形体であり、燃料電池の電解質として使用できる。

[0056] ［比較例１］

（複合酸化物$Li_{1.50}H_{5.50}La_3Zr_2O_{12}$の合成）

原料複合酸化物$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（高純度化学研究所製）粉体を１ｇと純水２０ｍＬを、内容積１００ｍＬのＰＴＦＥ製ビーカーに入れ、それをＳＵＳ製耐圧容器にセットした。このＳＵＳ製耐圧容器を乾燥器に入れ、最高温度１２０℃で２４時間保持した。その後冷却し、純水で洗浄して粉体のみを取り出した。そして、空気中６０℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を

回収した。

[0057] 粉末Ｘ線回折装置（リガク製、商品名ＲＩＮＴ－２５５０Ｖ）により、この複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な結晶性を有するとともに、ガーネット型構造が主相であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図１３に示す。図１３に示すように、この複合酸化物のチャートは、原料複合酸化物のチャートと比較すると、処理温度が高くなるほど正方晶系のピーク分離がなくなっており、立方晶化している。また、２２°、５３°付近に明確なピークが観測されていることから、この複合酸化物の結晶構造はＩａ－３ｄではなく、Ｉ－４３ｄの空間群であることが確認できた。

[0058] しかしながら、１６°、２８°、３９°付近に不純物相ピークが観測された。このうち、１６°のピークは水酸化ランタンに対応することが確認された。なお、交換温度１８０℃で、原料複合酸化物$Li_7La_3Zr_2O_{12}$のリチウムと水の水素を交換した場合、これらの不純物ピークの強度が強く、分解反応が進行していることが判明した。一方、実施例２は、本比較例と同じ条件で交換工程を行ったにもかかわらず、水酸化ランタン等の不純物が析出しなかった。原料複合酸化物$Li_7La_3Zr_2O_{12}$のＺｒの一部をタンタルおよび／またはニオブで置換した原料複合酸化物$Li_7La_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（ＭはＴａおよび／またはＮｂ、０．２５＜ｙ＜２）を用いることによって化学結合が強固になり、原料複合酸化物の分解反応が抑制できる効果が明らかとなった。

[0059] つぎに、実施例１と同様にして、この複合酸化物の熱分析を行った。２０℃から８００℃までの重量減少は６．２０ｗｔ％であった。この重量減少は、複合酸化物に含まれる水素がH_2Oとして揮発したことに起因すると仮定すると、この複合酸化物の化学式は、$Li_{1.50}H_{5.50}La_3Zr_2O_{12}$と算出できた。この複合酸化物は不純物として水酸化ランタンを含むものの、リチウムと水素の交換反応が進行していることが確認された。

[0060] ［比較例２］

（原料複合酸化物$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$の合成）

各原料粉末を、物質量比でＬｉ：Ｌａ：Ｚｒ：Ｔａ＝８．７８：３：１．７５：０．２５となるように秤量したことを除いて、実施例１と同様にして、原料複合酸化物$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$を得た。粉末Ｘ線回折装置を用いて、この原料複合酸化物の結晶構造を調べた。この原料複合酸化物は、良好な結晶性を有するものの、公知の立方晶系と正方晶系の２種類のガーネット型構造相の混合物であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図１４に示す。

[0061] この粉末Ｘ線回折データの詳細な解析の結果、原料複合酸化物の相は、立方晶$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$相と正方晶$Li_7La_3Zr_2O_{12}$相の混合相であった。本比較例の原料複合酸化物の合成方法ではアルミニウムを含む焼成容器を用いていないので、アルミニウムがリチウムと置換されない。したがって、アルミニウムが置換しなければ、$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$の単一相が生成できないことが判明した。

[0062] （複合酸化物$Li_{6.75-x}H_xLa_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$の合成）

上記で合成した混合物である原料複合酸化物$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$粉体１ｇと無水エタノール２０ｍＬを、内容積１００ｍＬのＰＴＦＥ製ビーカーに入れ、それをＳＵＳ製耐圧容器にセットした。このＳＵＳ製耐圧容器を乾燥器に入れ、最高温度１２０℃で１２０時間保持した。その後冷却し、エタノールで洗浄して粉体のみを取り出した。そして、空気中６０℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0063] 粉末Ｘ線回折装置により、この複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は良好な結晶性を有するものの、２種類の立方晶ガーネット型構造相の混合物であることが確認された。この粉末Ｘ線回折チャートを図１５に示す。粉末Ｘ線回折データに基づく構造解析の結果、この複合酸化物は、いずれも立方晶系空間群Ｉ－４３ｄに属する$Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$相と$Li_{6.5-x}H_xLa_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$相の混合相であることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の複合酸化物は、中温作動型燃料電池システムなどの燃料電池における電解質材料として好適に使用できる。

符号の説明

[0065] 1 円筒型固体酸化物形燃料電池

2 燃料極

3 インターコネクタ

4 電解質

5 空気極

請求の範囲

[請求項1] 化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、３．２＜ｘ≦７－ｙ、０．２５＜ｙ＜２）で表され、立方晶系に属するガーネット型構造の単一相である複合酸化物。

[請求項2] 結晶構造がＩ－４３ｄの空間群である請求項１に記載の複合酸化物。

[請求項3] 請求項１または２に記載の複合酸化物を含有するプロトン伝導体。

[請求項4] 燃料極と、空気極と、請求項３に記載のプロトン伝導体を含有する固体電解質とを有する燃料電池。

[請求項5] 請求項１または２に記載の複合酸化物の製造方法であって、

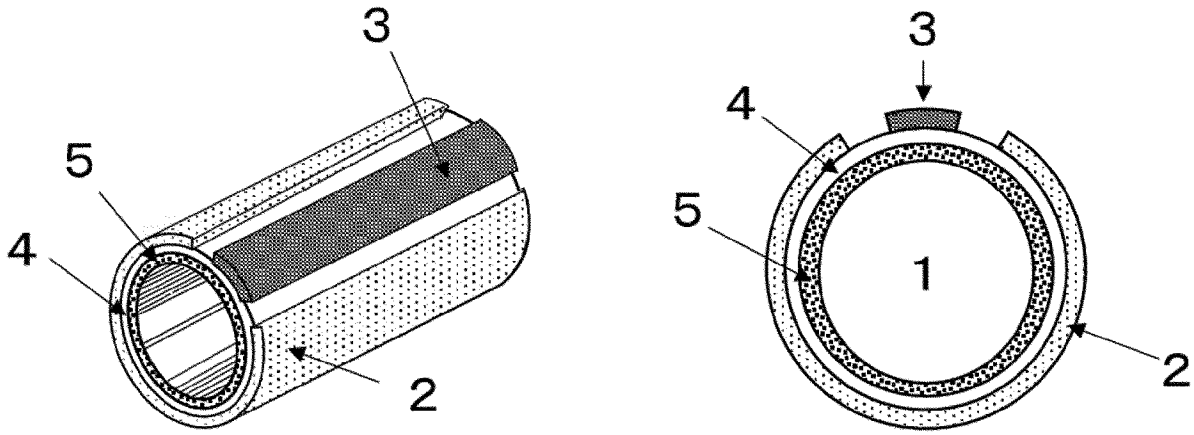
化学式$Li_{7-x-y}H_xLa_3Zr_{2-y}M_yO_{12}$（MはＴａおよび／またはＮｂ、０≦ｘ≦３．２、０．２５＜ｙ＜２）で表される原料複合酸化物と、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物を接触させて、前記原料複合酸化物の少なくとも一部のリチウムを、前記ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物の水素と交換する交換工程を有する複合酸化物の製造方法。

[請求項6] 前記ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物が、酸性水溶液に含まれている、純水である、またはアルコールである請求項５に記載の複合酸化物の製造方法。

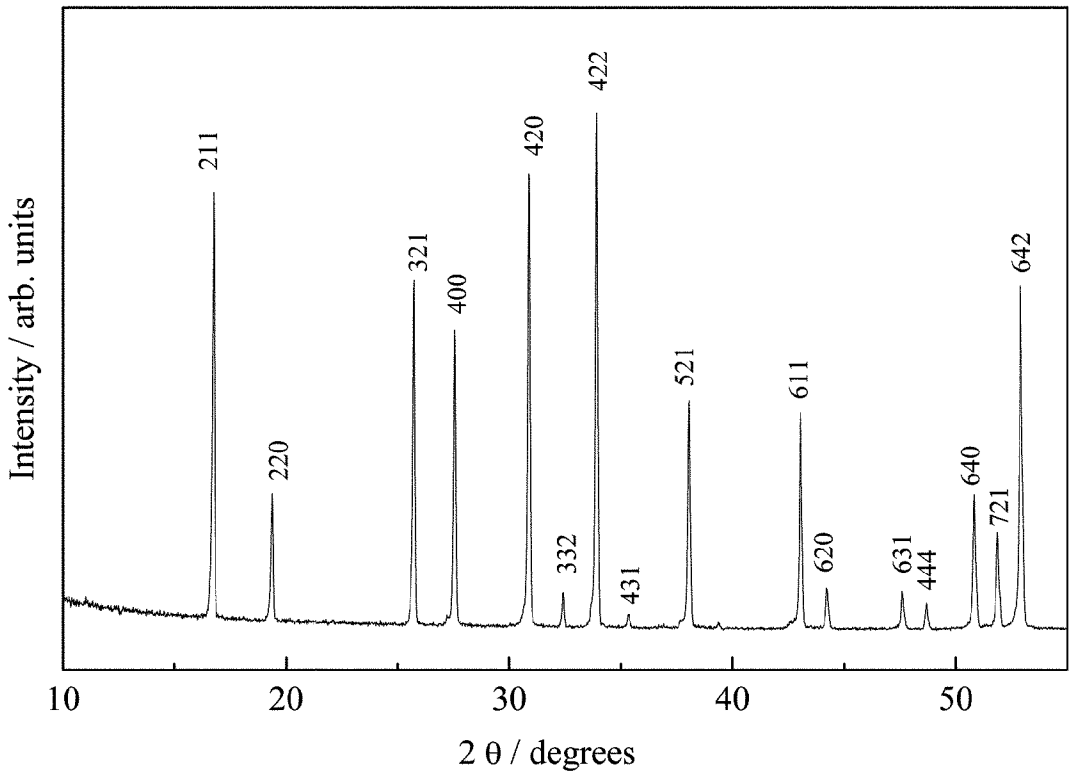
[請求項7] 前記交換工程で、前記原料複合酸化物と、前記ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物を温度８０～２００℃で接触させる請求項５または６に記載の複合酸化物の製造方法。

[請求項8] 前記交換工程で、前記原料複合酸化物と、前記ヒドロキシ基またはカルボキシ基を有する化合物を１２時間以上接触させる請求項５から７のいずれかに記載の複合酸化物の製造方法。

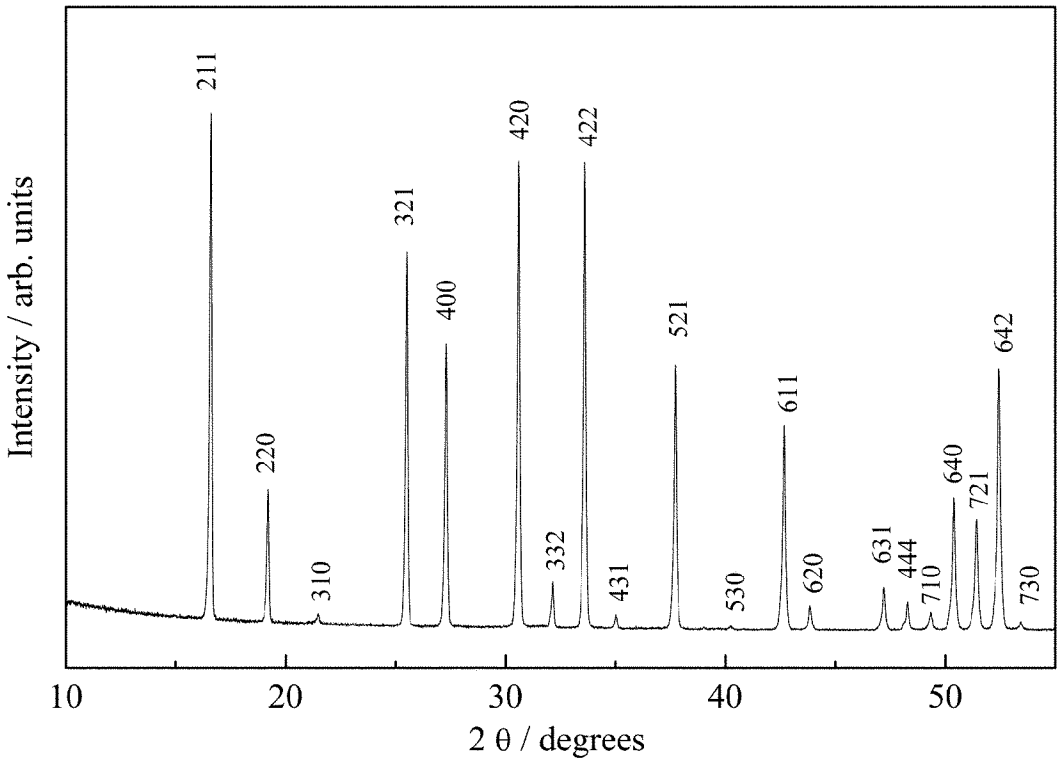
[図1]


3
5
4
2
3
4
5
1
2

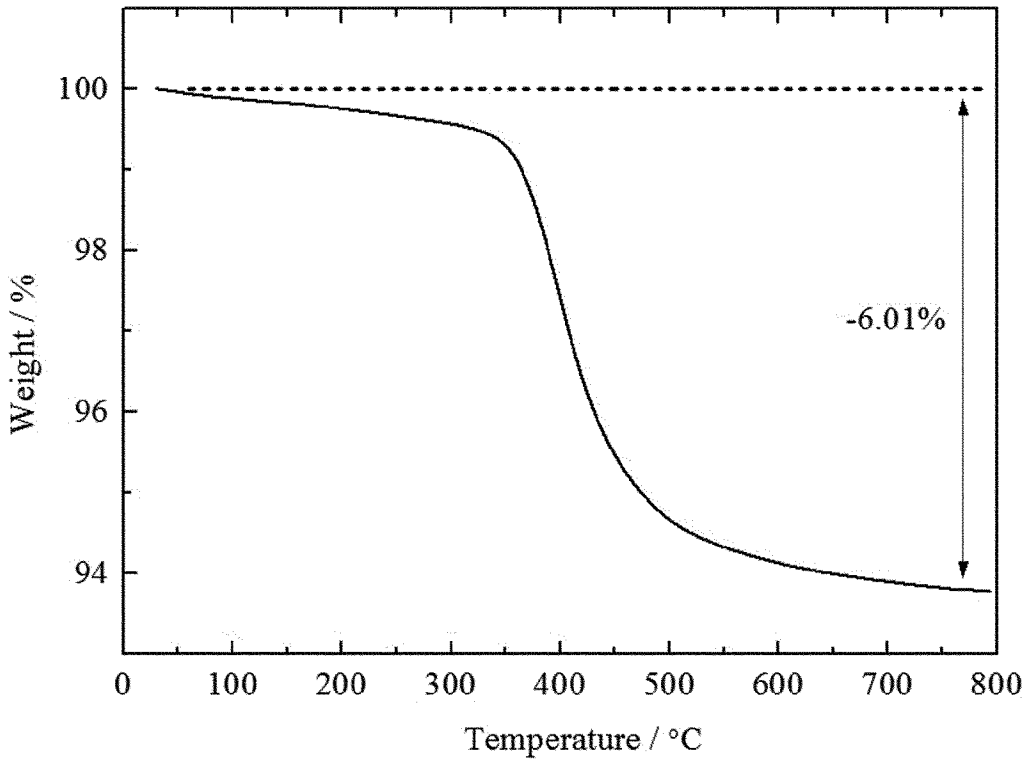
[図2]


Intensity / arb. units
211
220
321
400
420
422
332
431
521
611
620
631
444
640
721
642
10
20
30
40
50
2 θ / degrees

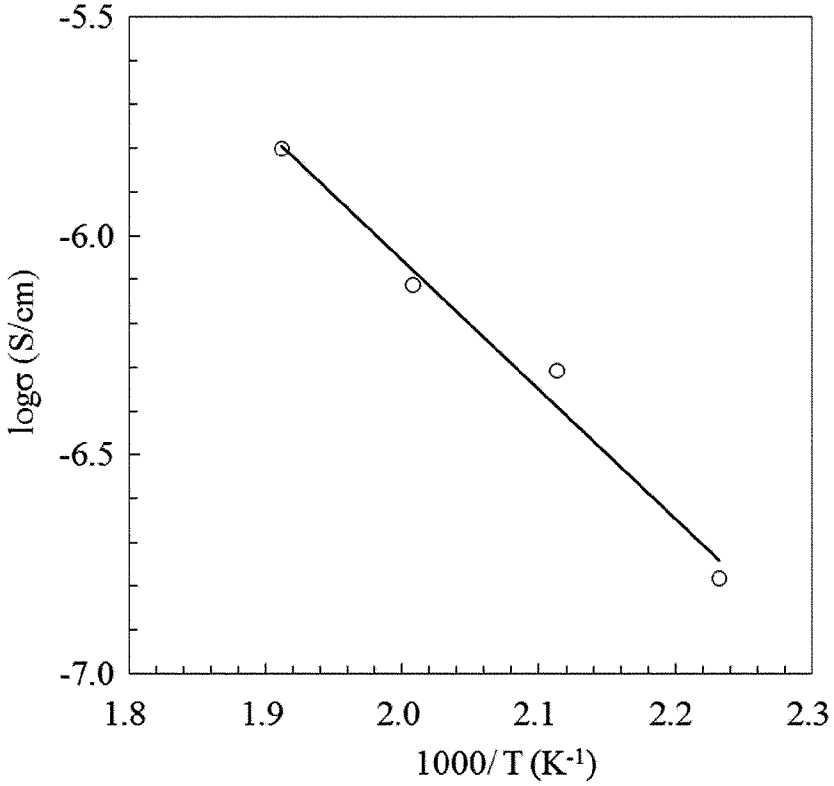
[図3]


Intensity / arb. units
211
220
310
321
400
420
422
431
521
530
611
620
631
444
710
640
721
642
730
10
20
30
40
50
2 θ / degrees

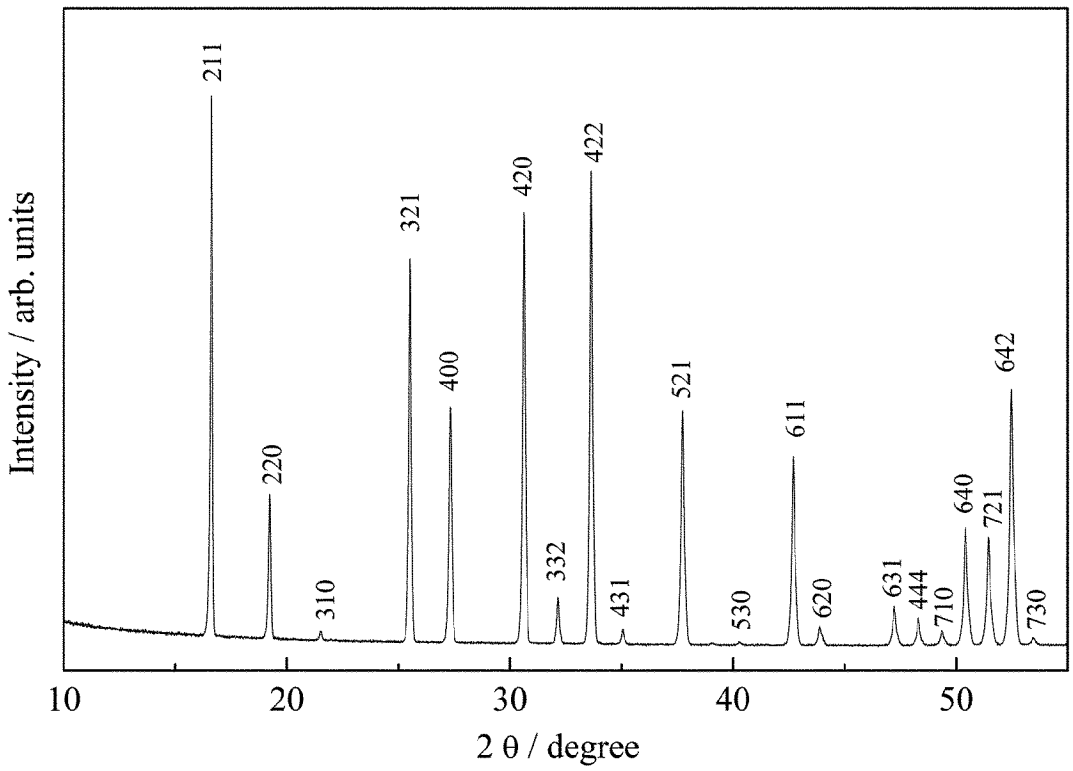
[図4]


Weight / %
100
98
96
94
-6.01%
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature / °C

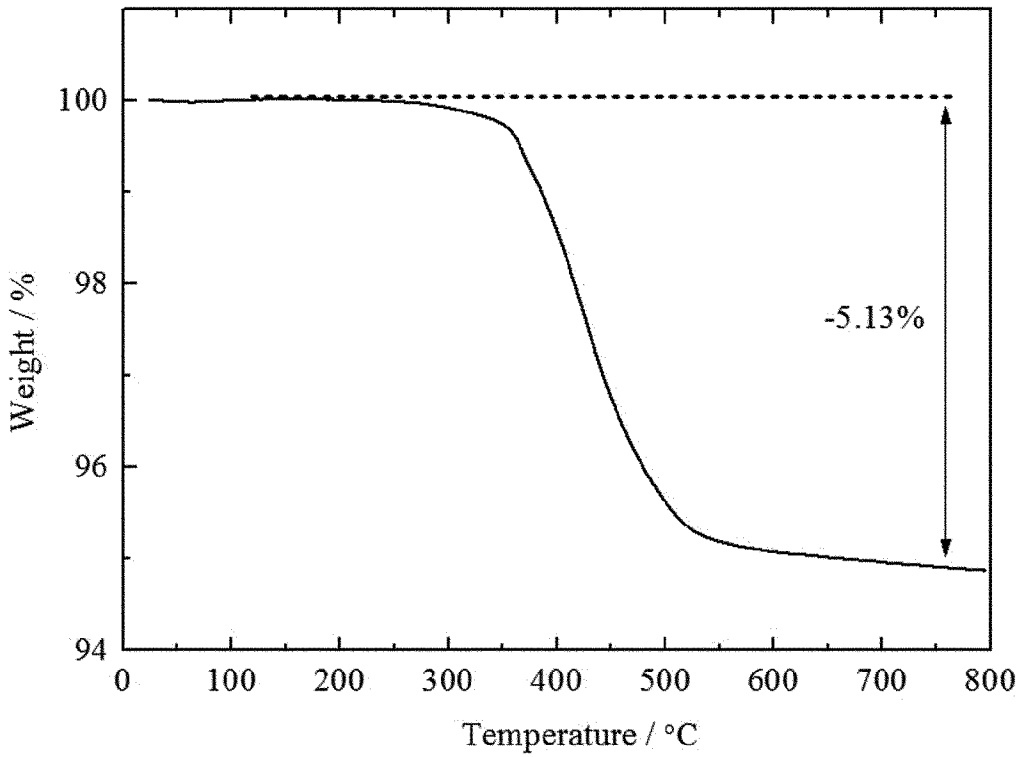
[図5]


-5.5
-6.0
-6.5
-7.0
logσ (S/cm)
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
1000/ T (K-1)

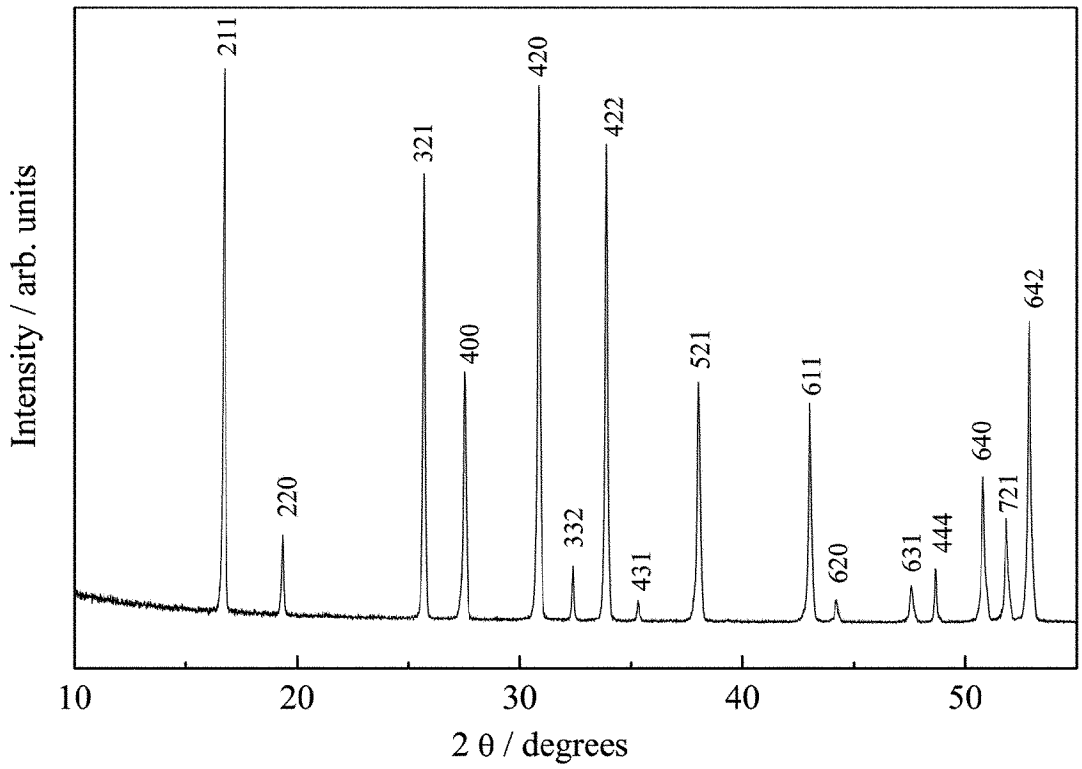
[図6]


Intensity / arb. units
211
220
310
321
400
420
332
422
431
521
530
611
620
631
444
710
640
721
642
730
10
20
30
40
50
2 θ / degree

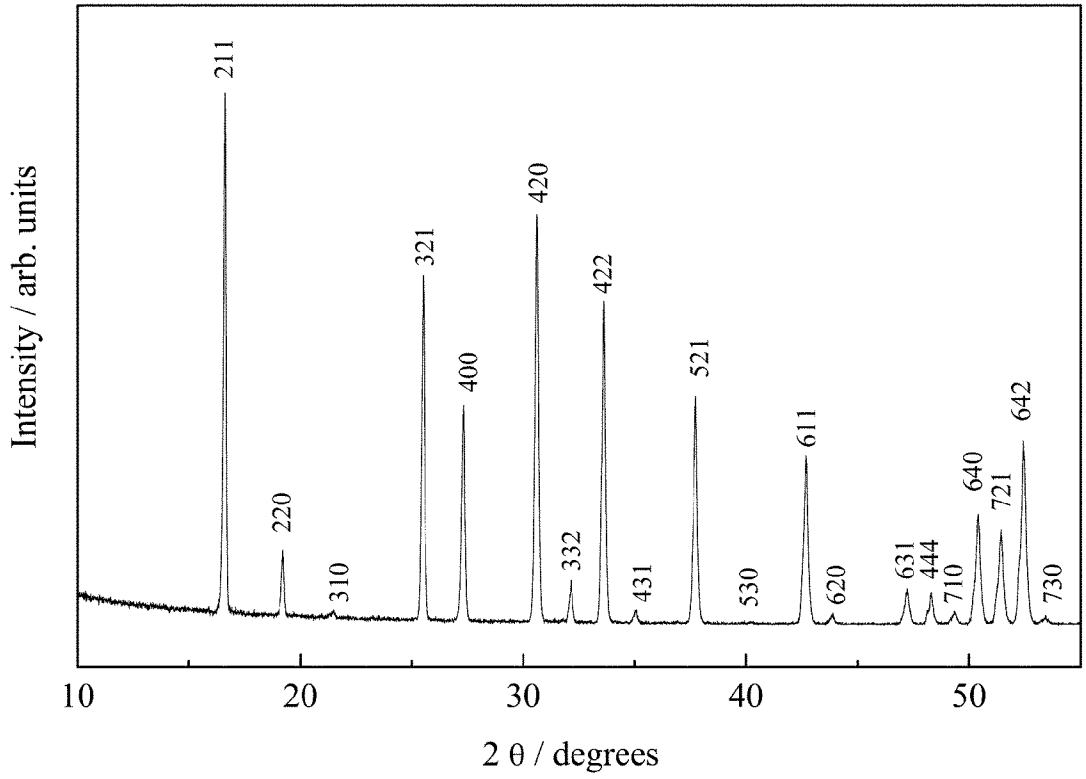
[図7]


100
98
96
94
Weight / %
-5.13%
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature / °C

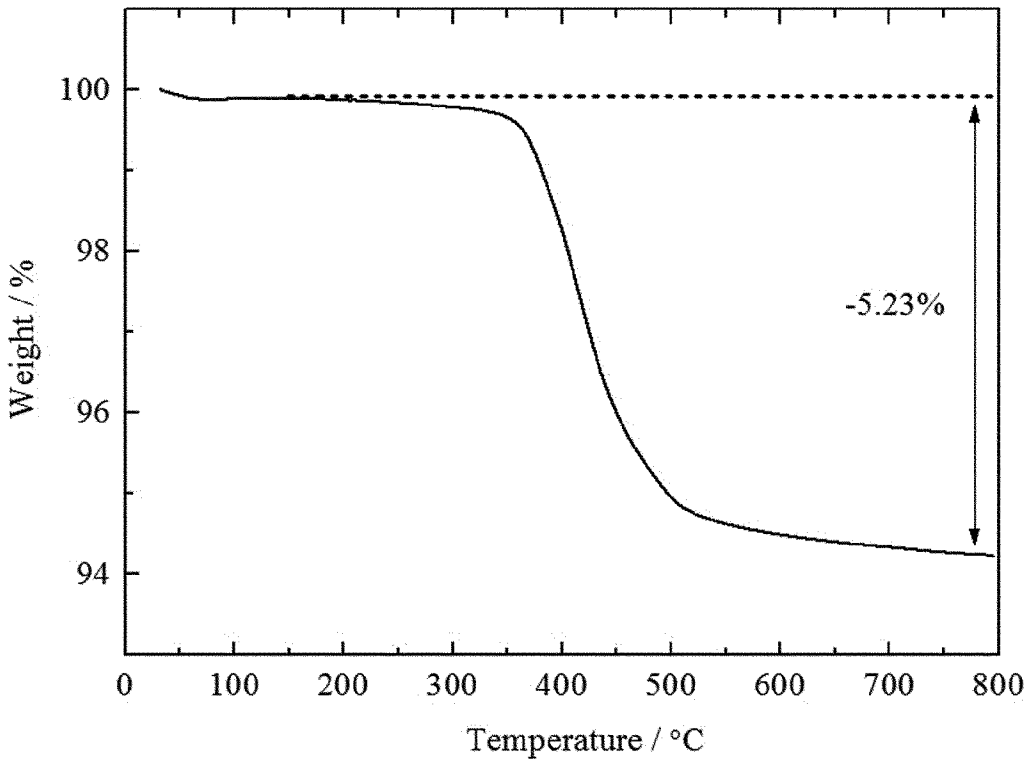
[図8]


Intensity / arb. units
211
220
321
400
420
332
422
431
521
611
620
631
444
640
721
642
10
20
30
40
50
2 θ / degrees

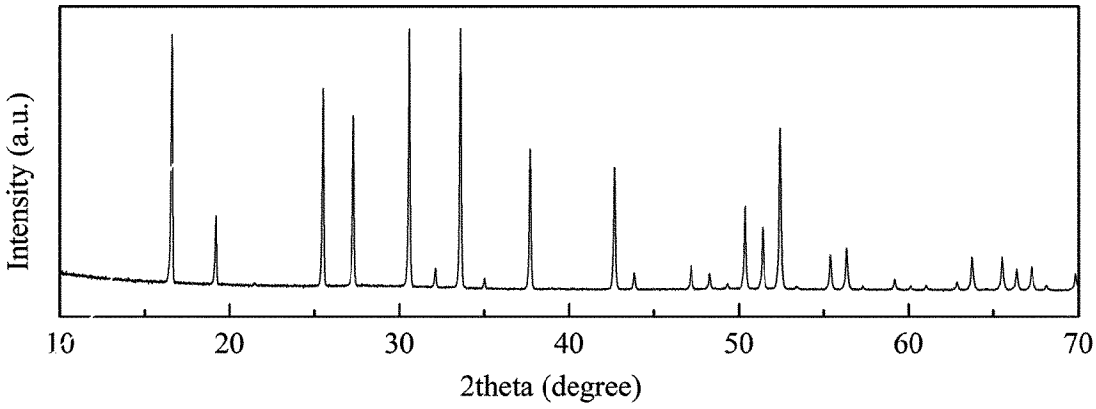
[図9]


Intensity / arb. units
211
220
310
321
400
420
332
422
431
521
530
611
620
631
444
710
640
721
642
730
10
20
30
40
50
2 θ / degrees

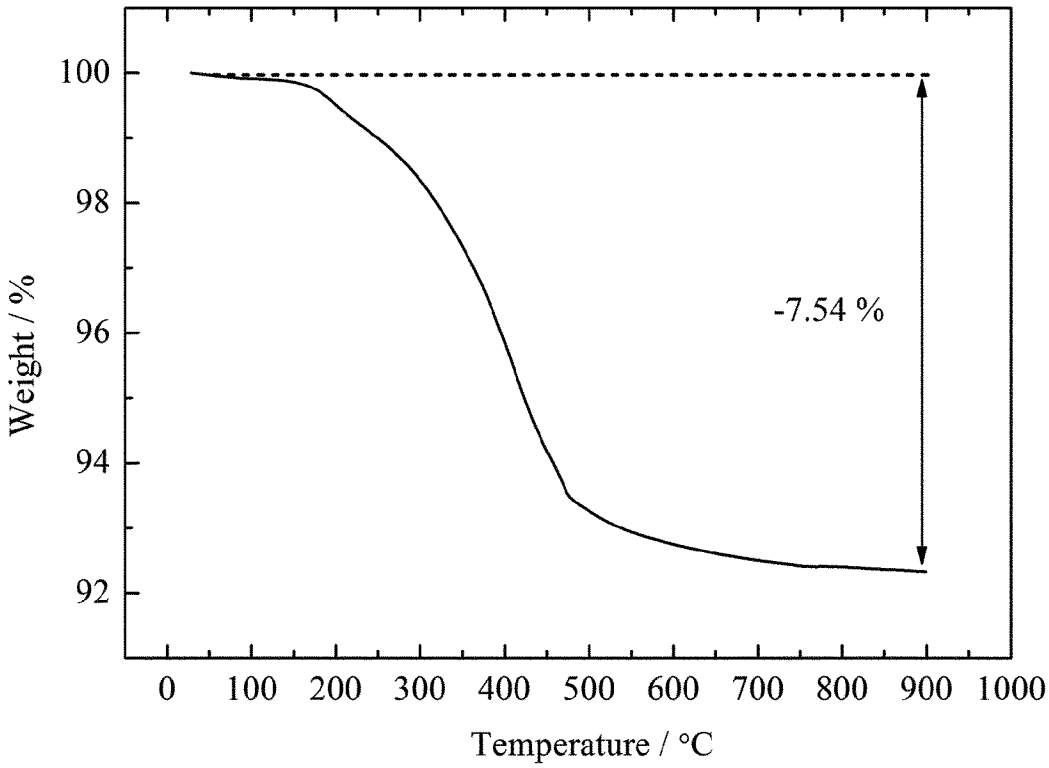
[図10]


Weight / %
100
98
96
94
-5.23%
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature / °C

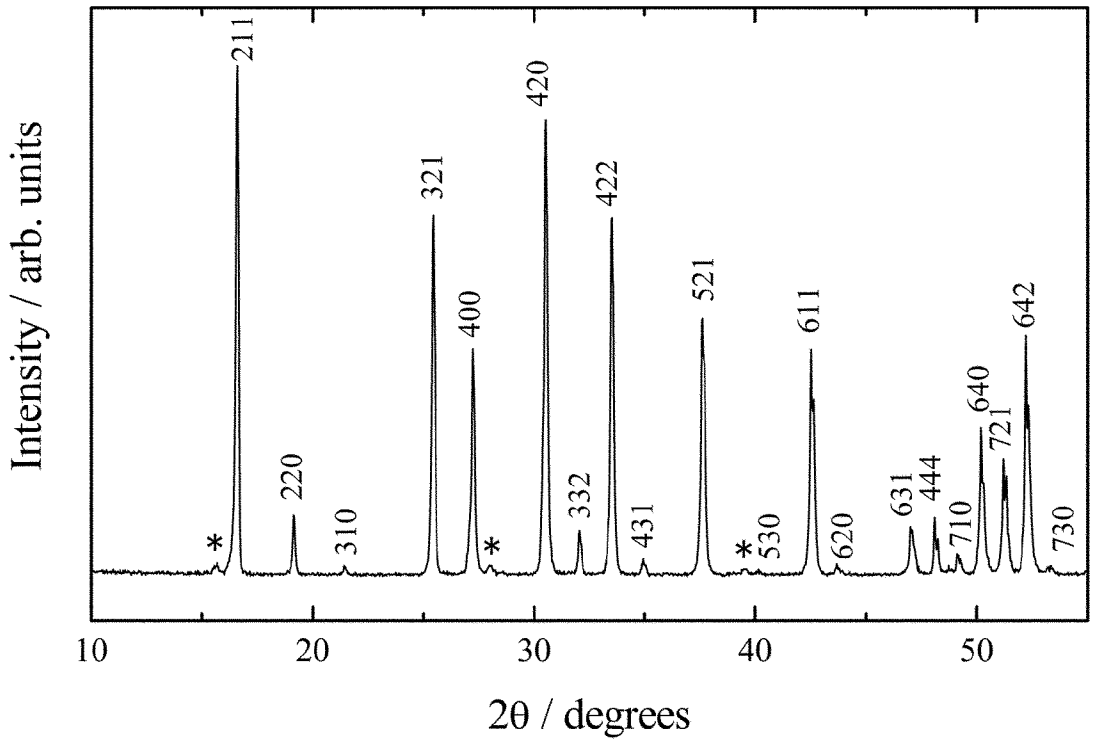
[図11]


Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2theta (degree)

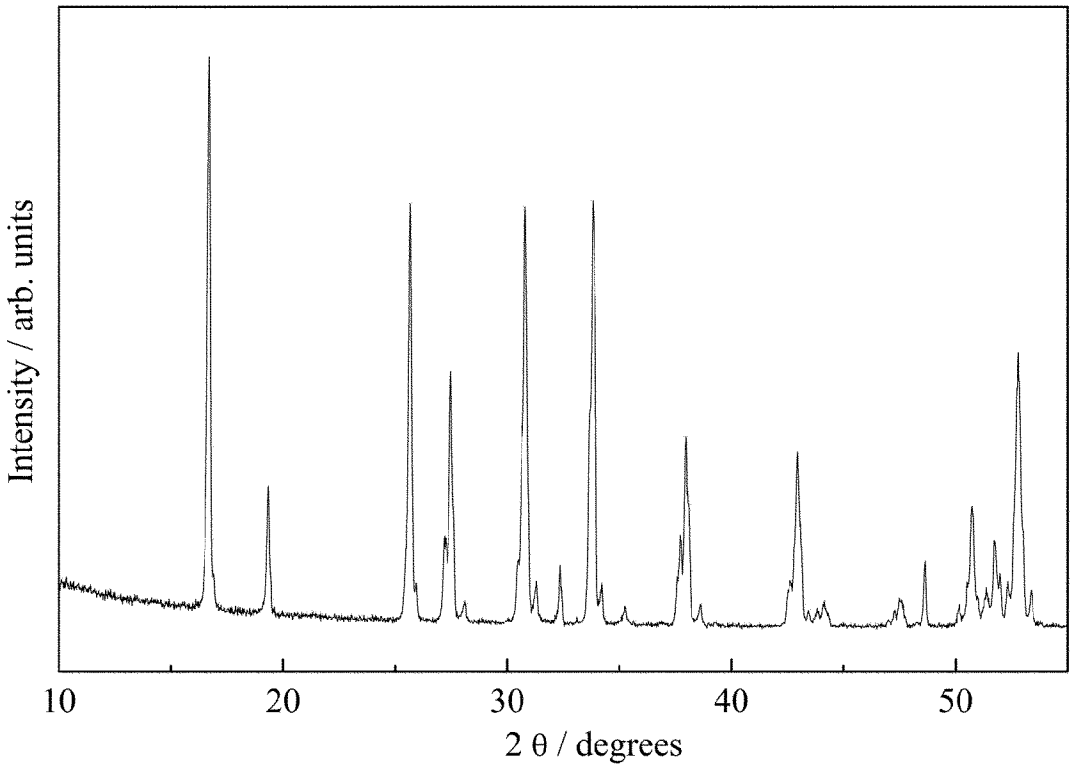
[図12]


100
98
96
94
92
Weight / %
-7.54 %
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temperature / °C

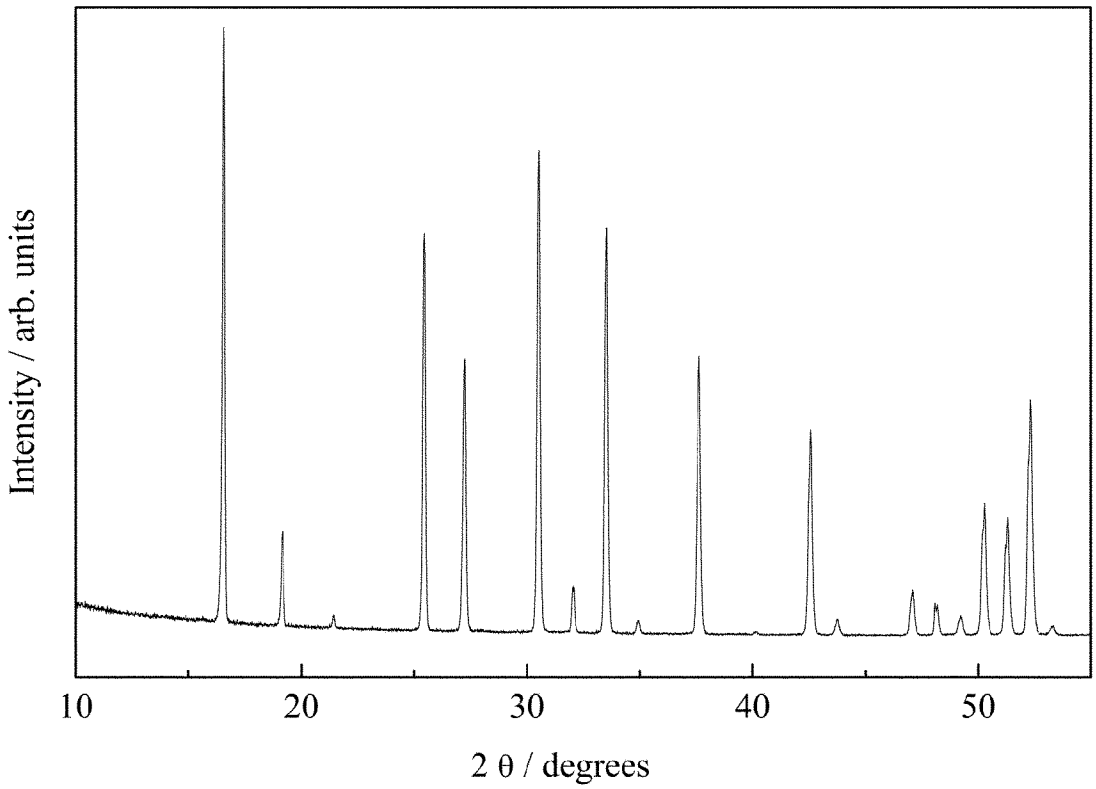
[図13]


Intensity / arb. units
211
220
310
321
400
420
422
521
611
620
631
444
710
640
721
642
730
*
*
*
10
20
30
40
50
2θ / degrees

[図14]


Intensity / arb. units
10
20
30
40
50
2 θ / degrees

[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G35/00(2006.01)i, *C01G33/00*(2006.01)i, *H01M4/88*(2006.01)i, *H01M8/02*(2016.01)i, *H01M8/12*(2016.01)i

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)
C01G25/00-99/00, H01B1/00-1/24, H01M4/86-4/98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-96940 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims (Family: none)	1-8
A	LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ in water for applications in lithium batteries, Journal of Power Sources, 2015.02.09, Vol.282, PP.286-293, ISSN: 0378-7753, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.02.050	1-8
A	LI, Yutao, et al., The reaction of $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ with water, Solid State Ionics, 2014.11.28, Vol.269, PP.57-61, ISSN:0167-2738, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.11.010	1-8

☒ 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
07 September 2016 (07.09.16)	20 September 2016 (20.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/074254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LARRAZ, G, et al., NMR study of Li distribution in $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ garnets, Journal of Materials Chemistry A, 2015.03.14, Vol.3, No.10, PP.5683-5691, ISSN:2050-7488, DOI: 10.1039/c4ta04570j particularly, page 5684, right column, lines 15 to 35, page 5685, left column, line 44 to page 5686, left column, line 44	1-8
P,A	ORERA, Alodia, et al., Influence of Li^+ and H^+ Distribution on the Crystal Structure of $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) Garnets, Inorganic Chemistry, 2016.01.12, Vol.55, PP.1324-1332, ISSN:0020-1669, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02708 particularly, page 1325, left column, line 41 to page 1328, left column, line 33	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７４２５４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G35/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)i

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））

Int.Cl.　C01G25/00 - 99/00, H01B1/00 - 1/24, H01M4/86 - 4/98

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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), CAplus/REGISTRY (STN)

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 2012-96940 A (株式会社豊田中央研究所) 2012.05.24, ［特許請求の範囲］ (ファミリーなし)	1-8
A	LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ in water for applications in lithium batteries, Journal of Power Sources, 2015.02.09, Vol.282, PP.286-293, ISSN: 0378-7753, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.02.050	1-8

☑　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矛盾するものではなく、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 ０７．０９．２０１６	国際調査報告の発送日 ２０．０９．２０１６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５７９４ 浅野　昭 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　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	LI, Yutao, et al., The reaction of $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ with water, Solid State Ionics, 2014.11.28, Vol.269, PP.57-61, ISSN:0167-2738, DOI:10.1016/j.ssi.2014.11.010	1-8
A	LARRAZ, G, et al., NMR study of Li distribution in $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ garnets, Journal of Materials Chemistry A, 2015.03.14, Vol.3, No.10, PP.5683-5691, ISSN:2050-7488, DOI: 10.1039/c4ta04570j 特にP.5684 右欄 15-35行目, P.5685 左欄 44行目 - P.5686 左欄 44行目	1-8
P,A	ORERA, Alodia ,et al., Influence of Li^+ and H^+ Distribution on the Crystal Structure of $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($0 \leqq x \leqq 5$) Garnets, Inorganic Chemistry, 2016.01.12, Vol.55, PP.1324-1332, ISSN:0020-1669, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02708 特にP.1325 左欄 41行目－P.1328 左欄 33行目	1-8