

(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9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190886 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/07 (2021.01) C25B 9/00 (2021.01)
C01G 25/02 (2006.01) C25B 9/23 (2021.01)
C04B 35/50 (2006.01) C25B 13/04 (2021.01)
C04B 35/488 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
C25B 1/042 (2021.01) H01M 8/1246 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010102

(22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-041188 2023年3月15日(15.03.2023) JP

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808

北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).

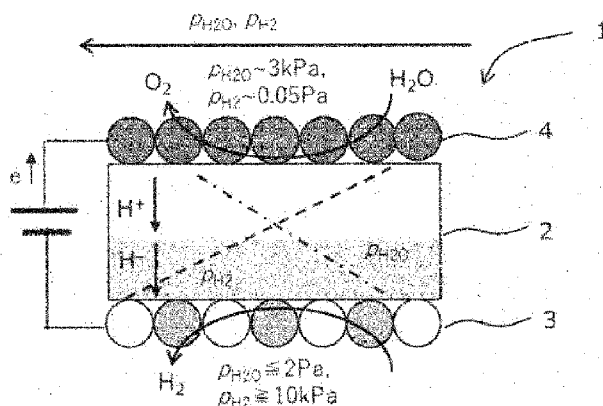
(72) 発明者: 青木 芳尚(AOKI, Yoshitaka); 〒0600808
北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 島海 創(TORIUMI, Hajime); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人(YAMAO, Norihito); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (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,

(54) Title: CERAMIC REVERSIBLE CELL, STEAM ELECTROLYSIS CELL COMPRISING SAME, FUEL CELL AND AMMONIA CO-ELECTROLYSIS CELL

(54) 発明の名称: セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル、燃料電池及びアンモニア共電解セル



(57) Abstract: Disclosed is a ceramic reversible cell which contains at least one substance selected from the group consisting of perovskite type metal oxides, hydrates of the perovskite type metal oxides, and hydrides of the perovskite type metal oxides, wherein: the at least one substance selected from the group consisting of perovskite type metal oxides, hydrates of the perovskite type metal oxides, and hydrides of the perovskite type metal oxides contains A (wherein A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca), B (wherein B is at least one element selected from the group consisting of Zr, Sn, Ce, Ti and Hf) and M (wherein M is at least one element selected from the group consisting of In, Fe, Cr and Mn) as main metal atoms; and hydride ions are contained therein when equilibrium is reached by bringing dried hydrogen into contact with the ceramic reversible cell, the dried hydrogen satisfying a specific formula and having a moisture content of 20 ppm or less in terms of volume ratio at 500°C to 900°C.

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.

- (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))

(57) 要約: ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含むセラミック可逆セルであって、前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、A (前記Aは、Ba、SrおよびCaからなる群から選択されるいずれか一種以上)、B (前記Bは、Zr、Sn、Ce、TiおよびHfからなる群から選択されるいずれか一種以上) およびM (前記Mは、In、Fe、CrおよびMnからなる群から選択されるいずれか一種以上) を主金属原子として含み、所定の式を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、ヒドリドイオンを含む、セラミック可逆セル。

明 細 書

発明の名称：

セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル、燃料電池及びアンモニア共電解セル

技術分野

[0001] 本開示は、セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル、燃料電池及びアンモニア共電解セルに関する。

背景技術

[0002] セラミックの電解質層を含む電気化学セル（以下「セラミック可逆セル」と称する）は、例えば水蒸気電解セルとして用いた場合、再生可能電力から水素を製造するための効率的なデバイスの1つである。またセラミック可逆セルは、燃料電池またはアンモニア共電解セルとしても有用である。

[0003] 特許文献1は、実質的にBa、Zr、CeおよびOからなるペロブスカイト型酸化物であって、実質的にプロトンのみが伝導することを特徴とするイオン伝導体、およびそれを用いたセラミック可逆セルを開示している。非特許文献1は、プロトン伝導体を用いたセラミック可逆セルを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-307546号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides”, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 8255-8270

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 等の開示されるようなセラミック可逆セルは、十分な特性を有しておらず、更なる改善が求められている。

[0007] 本開示はこのような状況に鑑みてなされたものであり、その目的の 1 つは、従来技術よりも良好な特性（例えば、水蒸気電解セルとしては、600℃、1.3Vでの電解電流密度が高く、燃料電池としては、600℃における出力が高く、アンモニア共電解セルとしては600℃におけるアンモニアのファラデー効率が0.1%以上等）を示すことが可能な、セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル、燃料電池及びアンモニア共電解セルを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の態様 1 は、

ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含むセラミック可逆セルであって、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、A（前記Aは、Ba、SrおよびCaからなる群から選択されるいずれか一種以上）、B（前記Bは、Zr、Sn、Ce、TiおよびHfからなる群から選択されるいずれか一種以上）およびM（前記Mは、In、Fe、CrおよびMnからなる群から選択されるいずれか一種以上）を主金属原子として含み、下記式（1）を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、ヒドリドイオンを含むセラミック可逆セルである。

$$[A] : [B] : [M] = 1 : a(1-x) : ax \cdots (1)$$

式（1）において、[A]、[B]及び[M]はそれぞれ、モル%で示したA、B及びMの含有量を示し、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq x < 1.0$ の関係を満たす。

[0009] 本発明の態様 2 は、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、燃料極側にヒドリドイオンを含む層を有し、且つ前記ヒドリドイオンを含む層よりも空気極側に、前記ヒドリドイオンを含む層を有しない、態様1に記載のセラミック可逆セルである。

[0010] 本発明の態様3は、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、さらに下記式(3)を満たす、態様1または2に記載のセラミック可逆セルである。

$$1. 5 < [O] / [A] \leq 2.30 \quad \dots (3)$$

式(3)において、[O]は、中性子回折パターンのリートベルト解析結果から得られたペロブスカイト構造の酸素位置に存在する酸素原子のモル%で示した含有量を示す。

[0011] 本発明の態様4は、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む第1層と、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上と、Ni、Fe、Co、Pd、CuおよびRuからなる群から選択される一種以上とを含む第2層と、を有する態様1～3のいずれか1つに記載のセラミック可逆セルである。

[0012] 本発明の態様5は、

前記第2層と、前記第1層と、導電性酸化物を含む第3層と、をこの順に有する、態様4に記載のセラミック可逆セルである。

[0013] 本発明の態様6は、態様1～5のいずれか1つに記載のセラミック可逆セ

ルを含む水蒸気電解セルである。

[0014] 本発明の態様7は、態様1～5のいずれか1つに記載のセラミック可逆セルを含む燃料電池である。

[0015] 本発明の態様8は、態様1～5のいずれか1つに記載のセラミック可逆セルを含むアンモニア共電解セルである。

発明の効果

[0016] 本発明の実施形態によれば、従来技術よりも良好な特性を示すことが可能な、セラミック可逆セル、ならびにそれを含む水蒸気電解セル、燃料電池及びアンモニア共電解セルを提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A] p_{H_2O} が比較的高いときの、従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型酸化物等の各欠陥濃度の模式図である。

[図1B] p_{H_2O} が図1Aと図1Cの略中間値であるときの、従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型酸化物等の各欠陥濃度の模式図である。

[図1C] p_{H_2O} が比較的低いときの、従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型酸化物等の各欠陥濃度の模式図である。

[図2A]従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型酸化物等を有する水蒸気電解セルの模式図、および当該電解質中の p_{H_2} および p_{H_2O} の分布（破線）の模式図である。

[図2B]従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型金属酸化物等を有する水蒸気電解セルの空気極近傍での各欠陥濃度の模式図を示す。

[図2C]従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型金属酸化物等を有する水蒸気電解セルの燃料極近傍での各欠陥濃度の模式図を示す。

[図3A]本発明の実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む水蒸気電解セルの模式図、および当該ペロブスカイト型金属酸化物中の p_{H_2} および p_{H_2O} の分布（破線）の模式図である。

[図3B]本発明の実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む水蒸気電解セルの空気極近傍での各欠陥濃度の模式図を示す。

[図3C]本発明の実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む水蒸気電解セルの燃料極近傍での各欠陥濃度の模式図を示す。

[図3D]本発明の実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む水蒸気電解セルの、当該ペロブスカイト型金属酸化物バルク内部での各欠陥濃度の模式図を示す。

[図4A]サンプル1（実施例のセラミック可逆セル中の H B Z l_{55} に相当）のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図4B]サンプル2（比較例のセラミック可逆セル中の B Z l_{55} に相当）のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図4C]サンプル3のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図4D]サンプル4のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図4E]サンプル5のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図4F]サンプル6のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

[図5]サンプル1'（実施例のセラミック可逆セル中の H B Z l_{55} に相当）の、各温度における水素分圧と水素吸収量の関係を示す。

[図6A]比較例のセルの水電解における電流－電圧（ $I-V$ ）曲線を示す。

[図6B]実施例のセルの水電解における電流－電圧（ $I-V$ ）曲線を示す。

[図6C]比較例のセルのACインピーダンススペクトルを示す。

[図6D]実施例のセルのACインピーダンススペクトルを示す。

[図7A]比較例のセルを用いて4時間定電流水蒸気電解したときの、セル電圧、水素発生速度（ v_{meas} ）、およびファラデー効率（ η ）を示す。

[図7B]実施例のセルを用いて4時間定電流水蒸気電解したときの、セル電圧、水素発生速度（ v_{meas} ）、およびファラデー効率（ η ）を示す。

[図8A]比較例のセル（燃料電池）の電流（横軸）に対する電圧（実線、縦左

軸) および出力曲線 (破線、縦右軸) を示す。

[図8B]実施例のセル (燃料電池) の電流 (横軸) に対する電圧 (実線、縦左軸) および出力曲線 (破線、縦右軸) を示す。

[図8C]比較例のセル (燃料電池) のACインピーダンススペクトルを示す。

[図8D]実施例のセル (燃料電池) のACインピーダンススペクトルを示す。

[図9A]水蒸気電解後の比較例のセルの断面SEM像を示す。

[図9B]水蒸気電解後の実施例のセルの断面SEM像を示す。

[図9C]水蒸気電解後の実施例のセルの断面SEM像 (第1層102と第3層104との間の拡大像) を示す。

[図9D]水蒸気電解後の実施例のセルの第1層102の表面SEM像を示す。

[図10A]実施例のセルの N_2-H_2O 共電解の結果 (電圧変化) を示す。

[図10B]実施例のセルの N_2-H_2O 共電解の結果 (MASSスペクトルにおける H_2 、 N_2 および NH_3 の信号強度変化) を示す。

[図11A]試料No. 14のセルの側面の光学顕微鏡像を示す。

[図11B]試料No. 13のセルの側面の光学顕微鏡像を示す。

[図11C]試料No. 12のセルの側面の光学顕微鏡像を示す。

[図11D]試料No. 11のセルの側面の光学顕微鏡像を示す。

[図12]試料No. 11~14のセルの電界電流-電圧曲線を示す。

[図13A]試料No. 14のセルの定電流電解したときのセル電圧 (V)、水素発生速度 (V_{H_2})、およびファラデー効率を示す。

[図13B]試料No. 12のセルの定電流電解したときのセル電圧 (V)、水素発生速度 (V_{H_2})、およびファラデー効率を示す。

[図14]試料No. 11~14のセルのACインピーダンススペクトルを示す。

[図15]試料No. 12のセルの $\mu XAFS$ 測定結果を示す。

[図16]試料No. 12のセルの $\mu XAFS$ 測定結果を示す。

[図17]試料No. 12の黒色化層のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。

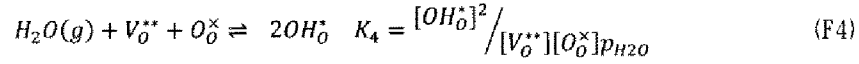
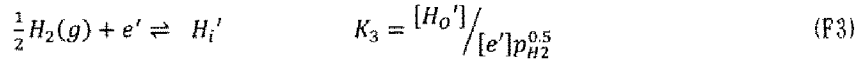
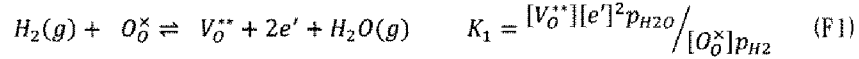
発明を実施するための形態

[0018] 本発明者らは、従来技術よりも良好な特性を示すことが可能な、セラミック可逆セルを実現するべく、様々な角度から検討した。その結果、ペロブスカイト構造を有する所定の金属酸化物及び／又はその水和物及び／又はその水素化物を含み、かつ当該金属酸化物等を高温で乾燥水素に接触させるとヒドリドイオン (H^-) を含む（例えば前記ペロブスカイト構造の酸素位置（酸素サイト）および $[100]$ 面心位置からなる群から選択されるいずれか一種以上の位置に存在する水素原子を有すること等により確認される）、という性質を有することにより、従来技術よりも良好な特性（例えば、水蒸気電解セルとしては、 $600^{\circ}C$ 、 $1.3V$ での電解電流密度が高く、燃料電池としては、 $600^{\circ}C$ における出力が高く、アンモニア共電解セルとしては $600^{\circ}C$ におけるアンモニアのファラデー効率が 0.1% 以上等）を示すことが可能な、セラミック可逆セルが得られることが分かった。これは、当該位置に存在する水素原子がヒドリドイオン (H^-) であることが知られているところ、上記金属酸化物等が、本来プロトン伝導性を有することに加え、高温で乾燥水素に接触した部分においては、 H^- が導入されて H^- 伝導性を有することにより、ホールまたは電子リークを抑制でき、従来技術よりも良好な特性を示したと考えられる。ホールまたは電子リークを抑制できるメカニズムについては、以下のように考えられる。

[0019] 一般的に、特許文献1に開示されるようなプロトン伝導型の金属酸化物及び／又はその水和物及び／又はその水和物（以下「金属酸化物等」と称することがある）において、 H_2-H_2O 雰囲気下では下記式 (F1) ～ (F4) の欠陥平衡が成立する。

[0020]

[数1]



上記欠陥平衡式はKröger-Vink表記であり、 $O_O^\times$ 、 V_O^{**} 、 e' 、 $H_O^\bullet$ 、 $H_i^\bullet$ および $OH_O^\bullet$ は、それぞれ格子酸素、酸素空孔、電子欠陥（電子）、酸素位置（酸素サイト）を占有するH-イオン欠陥、格子間サイトのH-イオン、および格子酸素に結合したH⁺欠陥を示す。

[0021] 特許文献1に開示されるような ABO_3 ペロブスカイト型金属酸化物（A：Ba²⁺等、B：Zr⁴⁺等）等であって、Bサイトの4価のカチオンBの一部を3価のアクセプターカチオンM（In³⁺等）で置換したプロトン伝導型酸化物 $AB_{1-x}M_xO_{3-x/2}$ 等について、上記式（F1）～（F4）の欠陥平衡が成り立つ場合、欠陥に関する電気的中性条件より下記式（F5）が成り立つ。

[数2]

$$[OH_O^\bullet] + 2[V_O^{**}] + [H_O^\bullet] = [M_B'] + [e'] + [H_i^\bullet] \quad (F5)$$

ここで、 M_B' はBサイトに導入されたM³⁺カチオンを示し、 $[]$ は各欠陥種のモル分率を示す。ここで $[M_B']$ が十分大きい領域では、上記式（F5）は下記式（F6）のように近似できる。

$$2[V_O^{**}] \approx [M_B'] = x \quad (F6)$$

上記式（F1）および（F6）を結合すると、

$$[e'] = \{K_1 [O_O^\times] p_{H_2} [V_O^{**}]^{-1} p_{H_2O}^{-1}\}^{0.5} \quad (F7)$$

つまり、電子欠陥濃度 $[e']$ は、 p_{H_2}/p_{H_2O} の0.5乗に比例する。

[0022] [数3]

次に、 $[O_O^\times] \approx a$ （定数）と近似し、上記式（F4）および（F6）を結合すると、

$$[OH_O^\bullet] = \{K_4 [V_O^{**}] [O_O^\times] p_{H_2O}\}^{0.5} = \left\{\frac{1}{2} K_4 x a p_{H_2O}\right\}^{0.5} \quad (F8)$$

つまりプロトン欠陥濃度 $[OH_O^\bullet]$ は、 p_{H_2O} の0.5乗に比例する。言い換えると、 p_{H_2O} が一定の場合、ほぼ一定となる。同様に、上記式（F2）および（F7）、ならびに上記式（F3）および（F7）から、 $H_O^\bullet \propto p_{H_2}$ および $H_i^\bullet \propto p_{H_2}$ の関係が得られる。

[0023]

[数4]

更に半導体では、下記式 (F9) の電子欠陥とホール欠陥 (h^*) の平衡が成り立つ。

$$e' + h^* = \text{null} \quad [e'][h^*] = K_i \quad (\text{F9})$$

[0024] 図1 A～図1 Cに、特許文献1に開示されるような、従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型金属酸化物 $\text{A B}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ 等の各欠陥濃度を、 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ の関数として対数表示で示す。図1 Aは、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が比較的高いときの各欠陥濃度を示し、図1 Cは、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が比較的低いときの各欠陥濃度を示し、図1 Bは、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が図1 Aと図1 Cの略中間のときの各欠陥濃度を示す。図1 A～図1 Cから以下のことがわかる。

[数5]

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ の大きさに応じて、主にプロトン欠陥濃度 $[\text{OH}_0^*]$ のみが上記式 (F8) に従って変化する。電子欠陥濃度 $[e']$ は、上記式 (F7) に従って、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が一定の場合、 $p_{\text{H}_2}^{0.5}$ に比例して増加する。一方、ホール欠陥濃度 $[h^*]$ は、上記式 (F9) の関係から、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が一定の場合、 $p_{\text{H}_2}^{-0.5}$ に比例して増加する。また上述のように、 H^- イオン欠陥については、 $H_0^* \propto p_{\text{H}_2}^{0.5}$ および $H_i^- \propto p_{\text{H}_2}^{0.5}$ の関係で、それぞれ変化する。

[0025] [数6]

図2 Aに、例えば、従来のプロトン伝導型のペロブスカイト型金属酸化物等（例えば $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_{3-y/2}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Ln}$ 等) 等）を有する水蒸気電解セル11の模式図、および当該電解質中の p_{H_2} および $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の分布（破線）を示し、図2 Bに当該水蒸気電解セルの空気極近傍での各欠陥濃度を示し、図2 Cに当該水蒸気電解セルの燃料極近傍での各欠陥濃度を示す。燃料極側を水素雰囲気（例えば $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2 \text{ Pa}$ および $p_{\text{H}_2} \geq 10 \text{ kPa}$ ）とし、空気極側を加湿空気（例えば $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 3 \text{ kPa}$ および $p_{\text{H}_2} \sim 0.05 \text{ Pa}$ ）とした場合、図2 Aに示すように、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が空気極14から燃料極13に向かって減少していき、反対に p_{H_2} が燃料極13から空気極14に向かって減少していく。従来の電解質層12に含まれるプロトン伝導型のペロブスカイト型金属酸化物等（例えば $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_{3-y/2}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Sc}, \text{Ln}$ 等) 等）は、熱力学的に $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1 \text{ Pa}$ および $p_{\text{H}_2} \sim 100 \text{ kPa}$ の雰囲気、高温（例えば 600°C ）においても、 H^- イオン欠陥を生成せず、一方プロトン欠陥 $[\text{OH}_0^*]$ を生成することが知られている。従って、空気極14および燃料極13近傍での各欠陥濃度は、図2 Bおよび図2 Cのハッチング部分のようになると考えられる。つまり、図2 Cの燃料極13近傍でも、プロトン欠陥およびホール欠陥が、 H^- イオン欠陥および電子欠陥に対し、優勢である。従って、電解質層12中空気極14側に+電位が印加されると、ホールが燃料極13に向かって移動し、リーク電流を招き、良好な特性が得られなくなる。

[0026]

[数7]

図3Aに、本発明の実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む水蒸気電解セル1の模式図、および当該ペロブスカイト型金属酸化物中の p_{H_2} および p_{H_2O} の分布（破線）を示し、図3Bに当該水蒸気電解セルの空気極近傍での各欠陥濃度を示し、図3Cに当該水蒸気電解セルの燃料極近傍での各欠陥濃度を示し、図3Dに、当該ペロブスカイト型金属酸化物バルク内部での各欠陥濃度を示す。図3Aの水蒸気電解セル1は、所定のペロブスカイト型金属酸化物等を含む層2と、燃料極3と、空気極4とを含む。図3Bに示す空気極4近傍では、プロトン欠陥およびホール欠陥が、 H^- イオン欠陥および電子欠陥に対し、優勢であり得るが、図3Cに示す燃料極3近傍では、 H^- イオン欠陥および電子欠陥が優勢的に生成する。従って、図3Dに示すように、当該ペロブスカイト型金属酸化物等を含む層2内部のどこかでは、 p_{H_2O} および p_{H_2} が適度な値となり、 e^- および h^+ が同程度存在する領域（ハッチング部分）、つまり e^- および h^+ 濃度の和が極小となる領域が存在することになる。これにより、ホールまたは電子リークを抑制し、高い効率が得られると考えられる。なお、燃料電池としても同様にホールまたは電子リークが抑制され、良好な特性が得られると考えられる。

上記メカニズムは、本発明の実施形態の技術的範囲を制限するものではない。

以下、本発明の実施形態が規定する各要件について詳述する。

[0027] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、

ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含むセラミック可逆セルであって、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、A（前記Aは、Ba、SrおよびCaからなる群から選択されるいずれか一種以上）、B（前記Bは、Zr、Sn、Ce、TiおよびHfからなる群から選択されるいずれか一種以上）およびM（前記Mは、In、Fe、CrおよびMnからなる群から選択されるいずれか一種以上）を主金属原子として含み、下記式（1）を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、ヒドリドイオンを含む。

$$[A] : [B] : [M] := 1 : a(1-x) : ax \quad \cdots (1)$$

式（1）において、[A]、[B]及び[M]はそれぞれ、モル%で示したA、B及びMの含有量を示し、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq x < 1$

． 0 の関係を満たす。

上記により、従来技術よりも良好な特性（例えば、水蒸気電解セルとしては、600℃、1.3Vでの電解電流密度が高く、燃料電池としては、600℃における出力が高く、アンモニア共電解セルとしては600℃におけるアンモニアのファラデー効率が0.1%以上等）を示すことが可能な、セラミック可逆セルが得られる。これは上述したように、従来技術よりもリーク電流を抑制できることが1つの要因であると考えられる。なお、600℃におけるアンモニアのファラデー効率は、好ましくは1%以上であり、より好ましくは5%以上である。

上記金属酸化物を「 $AB_{a(1-x)}M_{ax}O_{3-\delta}$ 」と記載してもよい。

[0028] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、一般式 ABO_3 で表され得るペロブスカイト構造を有する金属酸化物及び／又はその水和物及び／又はその水素化物を含む。当該ペロブスカイト構造としては、立方晶、六方晶、斜方晶、単斜晶、正方晶等があり、特に限定されないが、立方晶ペロブスカイトが安定であり得、好ましい。これらのペロブスカイト構造を含むか否かは、電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM）を用いて電子線回折パターンを取得すること等により確認できる。

[0029] 上記ペロブスカイト型金属酸化物等は、上記A、BおよびMを主金属原子として含み、例えば、下記式（4）を満たし得る。

$$([A] + [B] + [M]) / [X] \geq 0.75 \quad \dots (4)$$

式（4）において、Xは酸素及び水素を除くすべての元素であり、[A]、[B]、[M]及び[X]はそれぞれ、モル%で示したA、B、M及びXの含有量を示す。式（4）の左辺は、例えば不純物元素が少ないと増加する。不純物を少なくする観点では、式（4）の左辺が0.90以上であることが好ましく、より好ましくは0.95以上である。また、以下の式（5）を満たすことが好ましい。

$$([A] + [B] + [M]) / [X^2] \geq 0.50 \quad \dots (5)$$

ここで、 X^2 は、酸素を除くすべての元素である。

式（５）の左辺も、例えば不純物元素が少ないと増加する。不純物を少なくする観点では、式（５）の左辺は、 0.55 以上であることがより好ましい。

[0030] 式（１）において、 A は、 2 価の陽イオンであり得、 B は 4 価の陽イオンであり得、 M は 3 価以下の陽イオンであり得、 B の一部を M で置き換えることにより、酸素欠損が発生し、プロトン伝導性が発現し得る。 H^- が導入されやすい（すなわち（２）式を満たしやすい）という観点で、 A は Ba 、 Sr および Ca からなる群から選択されるいずれか一種以上であり、 B は Zr 、 Sn 、 Ce 、 Ti および Hf からなる群から選択されるいずれか一種以上である。 A は、立方晶ペロブスカイト構造を維持しやすいという観点から、 Ba および Sr からなる群から選択されるいずれか一種以上であることが好ましい。 M としては、 H^- が導入されやすいという観点、且つ後述する乾燥水素処理による腐食耐性を有するという観点で、 Ln 、 Fe 、 Cr および Mn からなる群から選択されるいずれか一種以上である。さらに、 H^- が導入されるためには、ある程度酸素欠損が必要となり得、 M による B の置換量 x としては、 0.3 以上とし、好ましくは 0.4 以上である。一方で、ペロブスカイト型金属酸化物の構造安定性の関連から、 x は 1 未満とし、好ましくは 0.8 以下である。

[0031] 本発明の実施形態において、式（１）を満たすかどうかは、例えば一般的な組成分析（ $FE-TEM/EDS$ 等）により調べることができる。なお組成分析において上記で特定した元素以外の元素（例えば不純物）も検出され得るが、式（１）を満たしていればよい。また、組成分析において測定誤差も生じ得るが、それを考慮して a 値を設定しており、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であればよい。

[0032] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルに含まれるペロブスカイト型金属酸化物等は、通常的环境下ではプロトン伝導性を示し得るところ、 $500^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ で、水分量が体積比で 20 ppm 以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になる（すなわち組成変化が一定になる）と、ヒドリドイオ

ン（H⁻）が導入されて、H⁻を含むようになり、それによりH⁻伝導性を有するようになる。なお、ヒドリドイオン（H⁻）を含むか否かは、下記（a）～（c）からなる群から選択されるいずれか1つ以上を満たすか否かを調べることにより確認できる：

（a）下記式（2）を満たす；

$$[H^-] / [A] \geq 0.05 \quad \cdots (2)$$

（式（2）において、H⁻は、中性子回折パターンのリートベルト解析結果から得られたペロブスカイト構造の酸素位置および〔100〕面心位置からなる群から選択されるいずれか一種以上の位置に存在する水素原子を示し、〔A〕及び〔H⁻〕はそれぞれ、モル%で示したA及びH⁻の含有量を示す）

（b）前記乾燥水素を接触させていない部分と比較して黒色化（暗色化）する；および

（c）前記乾燥水素を接触させていない部分と比較して、シンクτροンX線マイクロプローブによって測定されたμXAFSスペクトルにおける標準化吸光度＝0.5となる位置が、低エネルギー側に0.2 eV以上シフトする。

[0033] 上記要件（a）の式（2）において、H⁻は、例えば、所定の位置に存在する軽水素原子であってもよく、重水素原子であってもよい。本明細書において、式（2）の左辺が0.05以上であることにより、H⁻が導入された（H⁻を含む）と判断できる。式（2）の左辺は、好ましくは0.15以上であり、より好ましくは0.30以上である。式（2）の左辺が0.05未満では、H⁻が少量であり、十分なH⁻伝導性を示さないと考えられることから、本明細書においては、H⁻が導入された（H⁻を含む）とはみなさない。なお、乾燥水素を接触させていない部分は、式（2）を満たさず、プロトン伝導性を維持し得る。乾燥水素を接触させていない部分は、式（2）の左辺が0.05未満であり、好ましくは0.03以下であり、より好ましくは0.01以下であり、最も好ましくは0.00である。

[0034] 上記要件（b）について、乾燥水素を接触させた部分（すなわち、H⁻を含

む部分又は層)は、酸素がより欠損して H^- が導入されることにより、黒色化(暗色化)する。そのため、乾燥水素を接触させた部分が、乾燥水素を接触させていない部分と比較して黒色化することにより、乾燥水素を接触させた部分は H^- が導入された(すなわち H^- を含む)と判断できる。

[0035] 上記要件(c)について、乾燥水素を接触させた部分(すなわち、 H^- を含む部分又は層)は、酸素がより欠損して H^- が導入されることにより、シンクトロンX線マイクロプローブによって測定された $\mu XAFS$ スペクトルが、低エネルギー側にシフトし、具体的には標準化吸光度=0.5となる位置が、低エネルギー側に0.2 eV以上シフトする。そのため、乾燥水素を接触させた部分が、乾燥水素を接触させていない部分と比較して当該位置が低エネルギー側に0.2 eV以上シフトすることにより、乾燥水素を接触させた部分に H^- が導入された(すなわち H^- を含む)と判断できる。

[0036] 接触させる乾燥水素としては、水分量が前記範囲であればよく、 H_2 とArなどの不活性ガスとの混合ガス(H_2/Ar)を用いてもよく、その水素濃度としては10体積%以上であってもよい。水素としては、例えば軽水素であっても重水素であってもよい。上記「水分量」に係る水は、例えば軽水であっても、重水(D_2O)であってもよい。上記温度範囲および水分量を満たさない場合は、例え、上記式(1)を満たすペロブスカイト型金属酸化物等であっても、 H^- を十分に導入できず、上記(a)~(c)からなる群から選択されるいずれか1つ以上を満たさないおそれがある。なお、乾燥水素を接触させて平衡状態にするためには、接触時間を十分に長くすればよく、例えば、10時間以上接触させることにより、平衡状態になったものとみなすことができる。

[0037] 乾燥水素を接触させることにより、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルに含まれるペロブスカイト型金属酸化物等は、ヒドリドイオンを含む部分(又は層)を有するようになる。乾燥水素を接触させた側は、ヒドリドイオン伝導性を有し、燃料極及び/又は燃料極側の電解質層として利用できる。乾燥水素を接触させていない側は、本来のプロトン伝導性を維持し、空

気極及び／又は空気極側の電解質層として利用できる。本発明の好ましい一実施形態に係るセラミック可逆セルは、ペロブスカイト型金属酸化物等が、前記セルの厚さ方向における一方の側（燃料極側）にヒドリドイオンを含む層（以下「ヒドリドイオン（ H^- ）伝導層」とも称する）を有し、前記ヒドリドイオンを含む層よりも他方の側（空気極側）に、前記ヒドリドイオンを含む層を有しない（すなわち、当該他方の側は、プロトン伝導性を維持するため以下「プロトン（ H^+ ）伝導層」とも称する）。このようなセラミック可逆セルは、 H^- 伝導層と H^+ 伝導層とを有するため、バイポーラ型伝導セルとも称する。本明細書において、「 H^- 伝導層」とは、上記（a）～（c）からなる群から選択されるいずれか1つ以上を満たす層である。本明細書において、「 H^- 伝導層」とは、上記（a）においては、上記式（2）を満たす層であり得、上記（b）においては、 H^+ 伝導層と比較して黒色化（暗色化）された層であり得、上記（c）においては、 H^+ 伝導層と比較して、シンクτροンX線マイクロプローブによって測定された $\mu XAFS$ スペクトルの標準化吸光度＝0.5となる位置が、低エネルギー側に0.2 eV以上シフトした層であり得る。一方で、本明細書において、「 H^+ 伝導層」とは、上記（a）～（c）を満たさない層である。本明細書において、「 H^+ 伝導層」とは、上記（a）においては、上記式（2）を満たさない（すなわち上記式（2）の左辺が0.05未満の）層であり得、上記（b）においては、 H^- 伝導層と比較して白色（明色）である層であり得、上記（c）においては、 H^- 伝導層と比較して、シンクτροンX線マイクロプローブによって測定された $\mu XAFS$ スペクトルの標準化吸光度＝0.5となる位置が、高エネルギー側に0.2 eV以上シフトした層であり得る。「 H^+ 伝導層」は、上記（a）において、上記式（2）の左辺が、好ましくは0.03以下であり、より好ましくは0.01以下であり、最も好ましくは0.00である。

[0038] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、500℃～900℃で、水分量が体積比で20 ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、さらに下記式（3）を満たすことが好ましい。

$$1.5 < [O] / [A] \leq 2.30 \quad \cdots (3)$$

式(3)において、 $[O]$ は、中性子回折パターンのリートベルト解析結果から得られた前記ペロブスカイト構造の酸素位置に存在する酸素原子のモル%で示した含有量を示す。

式(3)を満たすことにより、酸素欠陥が一定数以上存在して、酸素欠陥のパーコレーションパスを形成でき、 H^- 伝導性を向上させることができる。式(3)の $[O] / [A]$ は、好ましくは 1.5 超 2.25 以下である。

本発明の好ましい一実施形態においては、 H^- 伝導層が、上記式(3)を満たし、 H^+ 伝導層が上記式(3)を満たさない(例えば $2.30 < [O] / [A] < 3.00$ である)ことが好ましい。

[0039] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、上述のペロブスカイト型金属酸化物等を含み、例えば、上記乾燥水素を接触させる一つの表面を燃料極とし、当該燃料極と対向するもう一つの表面を空気極として使用できる。すなわち、本発明の一実施形態において、セラミック可逆セルは、上述のペロブスカイト型金属酸化物等を含む単層であってもよい。本発明の一実施形態において、セラミック可逆セルの当該単層は、層厚方向に平行な断面視において、ペロブスカイト型金属酸化物等を、 50 面積%以上、 75 面積%以上、または 90 面積%以上含み得る。また、当該単層において、ペロブスカイト型金属酸化物等は燃料極から空気極まで連続した部分を有し得る。

[0040] 本発明の実施形態の目的を逸脱しない限り、セラミック可逆セルは複数層を含んでいてもよい。例えば、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、上記ペロブスカイト型金属酸化物等を含む第1層と、上記ペロブスカイト型金属酸化物等、ならびに金属を含む第2層(すなわちサーメット電極層)と、を有していてもよい。当該金属としては、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Pd 、 Cu および Ru からなる群から選択される一種以上が挙げられ、好ましくは、 Ni 、 Fe および Ru からなる群から選択される一種以上が挙げられる。第2層は、電極反応が生じる面積を増加させるよう多孔質であってもよい。例えば、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、上記ペロブスカイ

ト型金属酸化物等を含む第1層（電解質層とも称する）と、第2層として公知の燃料極層（例えばPt層など）とを有していてもよい。

第1層および第2層の厚さは特に制限されず、第1層は、例えば公知の電解質層と同様の厚さであってよく、第2層は、例えば公知の燃料極層と同様の厚さであってよい。第1層および第2層の製造方法は、特に制限されず、第1層は、例えば公知の電解質層と同様の方法で作製でき、第2層は、例えば公知の燃料極層と同様の方法で作製できる。第1層と第2層とは直接接していてもよいが、接していなくてもよく、すなわち第1層と第2層との間に他の層を有していてもよい。

[0041] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、例えば、第2層側を燃料極とし、第1層側を空気極とし、第2層に上記乾燥水素を高温下で接触させて使用できる。なお、第2層に含まれるペロブスカイト型金属酸化物等は、上記乾燥水素に高温下で接触させて平衡状態になることにより、第2層中の金属（Ni等）の有無にかかわらず上記式（2）を満たし得る。

[0042] さらに、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、前記第2層と、前記第1層と、導電性酸化物を含む第3層と、をこの順に有していてもよい。第3層は、電極反応が生じる面積を増加させるよう多孔質であってもよい。導電性酸化物としては、酸化物イオンおよび電子（正孔）を伝導させる二重伝導性材料（ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ （LSC）、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ （LSC4）、 $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ （LNO）、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ （LSCF）、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ （LSM）、 $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ （SSC）等）、又はプロトン、酸化物イオンおよび電子（正孔）を伝導させる三重伝導性材料（ $\text{BaCo}_{1-x-y-z}\text{Fe}_x\text{Zr}_y\text{Y}_z\text{O}_{3-\delta}$ （BCFZY）、 $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ （BPY）、 $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ （PNC）、 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ （PBSCF）、 $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ （NBSCF）、 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ （PBCC）、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ （BGLC）等）を好適に用いることができる。より良い特性のセラミック可逆セルを得るためには、第3層

が二重伝導性材料及び三重伝導性材料からなる群から選択されるいずれか一種以上を含むことが好ましく、より好ましくは、三重伝導性材料から選択されるいずれか一種以上を含むことである。本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、例えば、第2層側を燃料極とし、第3層側を空気極とし、第2層に上記乾燥水素を高温下で接触させて使用できる。第3層の厚さは特に制限されず、第3層は、例えば公知の空気極層と同様の厚さであってよい。第3層の製造方法は、特に制限されず、例えば公知の空気極層と同様の方法で作製できる。第3層と第1層とは直接接していてもよいが、接していなくてもよく、すなわち第3層と第1層との間に他の層を有していてもよい。

[0043] さらに、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、第1層と、第3層との間に界面機能層である第4層を有していてもよい。第4層は、第3層に含まれる導電性酸化物とは異なる第2の導電性酸化物を含んでもよい。第4層は、第2のペロブスカイト型金属酸化物及び／又はその水和物を含んでもよく、前記第2のペロブスカイト型金属酸化物及び／又はその水和物は下記式(6)と、下記式(7a)および(8a)のいずれか一方とを満たし、下記式(7a)を満たすときは下記式(7b)をさらに満たし、下記式(8a)を満たすときは下記式(8b)をさらに満たしていてもよい。

$$([Ba] + [R^1] + [R^2] + [Fe]) / [A^1] \geq 0.75 \quad \dots (6)$$

$$[Ba] + [R^1] \leq [Fe] + [M^1] + [M^2] \quad \dots (7a)$$

$$[Ba] : [R^1] : [R^2] : [Fe] : [M^1] : [M^2] = (1 - x_a - y_a) : x_a : y_a : c(1 - l_a - m_a) : c l_a : c m_a \quad \dots (7b)$$

$$[Ba] + [R^1] > [Fe] + [M^1] + [M^2] \quad \dots (8a)$$

$$[Ba] : [R^1] : [Fe] : [M^1] : [M^2] : [R^2] = (1 - x_b) : x_b : c(1 - l_b - m_b - n_b) : c l_b : c m_b : c n_b \quad \dots (8b)$$

式(6)～(8b)において、 R^1 はLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、EuおよびGdからなる群から選択されるいずれか一種以上であり、 R^2 はSc、Y、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から

選択されるいずれか一種以上であり、 A^1 は酸素及び水素を除くすべての元素であり、 M^1 は、 Li 、 Na 、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Hg および Tl からなる群から選択されるいずれか一種以上であり、 M^2 は周期表の4～6周期且つ4～10族の金属（ただし Fe を除く）からなる群から選択されるいずれか一種以上であり、 $[Ba]$ 、 $[R^1]$ 、 $[R^2]$ 、 $[Fe]$ 、 $[A^1]$ 、 $[M^1]$ 及び $[M^2]$ はそれぞれ、モル%で示した Ba 、 R^1 、 R^2 、 Fe 、 A^1 、 M^1 及び M^2 の含有量を示し、 $0 \leq (x_a + y_a) < 1.0$ 、 $0 \leq (l_a + m_a) \leq 0.3$ 、 $0 \leq m_a < 0.3$ 、 $0.90 \leq c \leq 1.10$ 、 $0 \leq x_b < 1.0$ 、 $0 \leq (l_b + m_b + n_b) \leq 0.3$ 、 $0 \leq m_b < 0.3$ の関係を満たす。

[0044] 第4層は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有する金属酸化物及び／又はその水和物を含んでもよい。当該ペロブスカイト構造としては、立方晶、六方晶、斜方晶、単斜晶、正方晶等があり、特に限定されないが、立方晶ペロブスカイトが安定であり得、好ましい。これらのペロブスカイト構造を含むか否かは、電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM）を用いて電子線回折パターンを取得すること等により確認できる。

[0045] 一実施形態において、第4層は、積層方向に平行な断面視において、第2のペロブスカイト型金属酸化物及び／又はその水和物を、50面積%以上、75面積%以上、または90面積%以上含み得る。また、第4層は、第2のペロブスカイト型金属酸化物及び／又はその水和物が積層方向の一方の表面からもう一方の表面まで連続した部分を有し得る。これらは断面TEM観察を行うことにより確認できる。

[0046] 式（6）の左辺は、例えば不純物元素が少ないと増加する。不純物を少なくする観点では、式（6）の左辺が0.80以上であることが好ましい。また、以下の式（9）を満たすことが好ましい。

$$([Ba] + [R^1] + [R^2] + [Fe]) / [A^2] \geq 0.60 \quad \dots$$

(9)

ここで、 A^2 は、酸素を除くすべての元素である。

式（９）の左辺も、例えば不純物元素が少ないと増加する。不純物を少なくする観点では、式（９）の左辺は、０．６５以上であることがより好ましい。

[0047] 式（７ a）を満たす場合（すなわち $Ba_{1-x_a-y_a}R^1_{x_a}R^2_{y_a}Fe_{c(1-l_a-m_a)}M^1_{c_l a}M^2_{c_m a}O_{3-\delta}$ 層の場合）、２価の陽イオンを形成する Ba を、３価の陽イオンを形成する R^1 及び／又は R^2 で置換することにより、不安定な Fe^{4+} を Fe^{3+} にすることができ、ペロブスカイト構造をより安定にすることができ好ましい。ペロブスカイト構造を安定にする観点で、好ましくは $0 < (x_a + y_a) < 1.0$ であり、より好ましくは $0.5 \leq (x_a + y_a) < 1.0$ であり、さらに好ましくは $0.7 \leq (x_a + y_a) < 1.0$ である。同様に、式（８ a）を満たす場合（すなわち $Ba_{1-x_b}R^1_{x_b}Fe_{c(1-l_b-m_b-n_b)}M^1_{c_l b}M^2_{c_m b}R^2_{c_n b}O_{3-\delta}$ 層の場合）、２価の陽イオンを形成する Ba を、３価の陽イオンを形成する R^1 で置換することにより、不安定な Fe^{4+} を Fe^{3+} にすることができ、ペロブスカイト構造をより安定にすることができ好ましい。ペロブスカイト構造を安定にする観点で、好ましくは $0 < x_b < 1.0$ であり、より好ましくは $0.5 \leq x_b < 1.0$ であり、さらに好ましくは $0.7 \leq x_b < 1.0$ である。

また、 R^1 を、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm および Sm からなる群から選択されるいずれか一種以上とすることにより、ペロブスカイト構造をより安定にすることができる。

一方、置換量を減らして Ba を多くすることにより、より水分子が吸着し、プロトン伝導性が向上し得る。水の吸着性等の観点で、式（７ a）を満たす場合、好ましくは $0 \leq (x_a + y_a) \leq 0.5$ であり、より好ましくは $0 \leq (x_a + y_a) \leq 0.3$ である。同様に式（８ a）を満たす場合、好ましくは $0 \leq x_b \leq 0.5$ であり、より好ましくは $0 \leq x_b \leq 0.3$ である。

[0048] 式（７ a）を満たす場合（すなわち $Ba_{1-x_a-y_a}R^1_{x_a}R^2_{y_a}Fe_{c(1-l_a-m_a)}M^1_{c_l a}M^2_{c_m a}O_{3-\delta}$ 層の場合）、 Fe を M^1 (Li 、 Na 、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Hg および Tl からなる群か

ら選択されるいずれか一種以上) または、 M^1 および M^2 (周期表の 4 ~ 6 周期且つ 4 ~ 10 族の金属からなる群から選択されるいずれか一種以上) で置換できる。同様に、式 (8 a) を満たす場合 (すなわち $Ba_{1-x_b}R^{1}_{x_b}Fe_{c(1-l_b-m_b-n_b)}M^1_{c_l_b}M^2_{c_m_b}R^2_{c_n_b}O_{3-\delta}$ 層の場合)、 Fe を M^1 、 M^2 および R^2 からなる群から選択されるいずれか一種以上で置換できる (ただし、 M^2 のみでは置換できない)。

M^1 および R^2 は、 Fe よりもイオン価数が小さい。そのため、 Fe を M^1 及び / 又は R^2 で置換することにより $Ba_{1-x_a-y_a}R^{1}_{x_a}R^{2}_{y_a}Fe_{c(1-l_a-m_a)}M^1_{c_l_a}M^2_{c_m_a}O_{3-\delta}$ 層又は $Ba_{1-x_b}R^{1}_{x_b}Fe_{c(1-l_b-m_b-n_b)}M^1_{c_l_b}M^2_{c_m_b}R^2_{c_n_b}O_{3-\delta}$ 層中に酸素欠損が生じ得る。なお、 M^1 及び / 又は R^2 に加えて、 Fe とイオン価数が同程度の M^2 で Fe を置換してもよい。

[0049] セルの性能を向上させる観点で Fe の置換量をある程度低くしておく必要がある。そのため、 $0 \leq (l_a + m_a) \leq 0.3$ 、 $0 \leq m_a < 0.3$ 、 $0 \leq (l_b + m_b + n_b) \leq 0.3$ 、 $0 \leq m_a < 0.3$ とすることが好ましい。より好ましくは $0.05 \leq (l_a + m_a) \leq 0.25$ 、 $0 \leq m_a < 0.25$ 、 $0.05 \leq (l_b + m_b + n_b) \leq 0.25$ 、 $0 \leq m_b < 0.25$ である。

[0050] M^1 は、 Li 、 Mg 、 Al 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Cd 、 In および Tl からなる群から選択されるいずれか一種以上であることが、イオン半径の観点でペロブスカイト構造を安定にすることができ好ましい。 M^1 は、 Mg 、 Al 、 Cu 、 Zn および Ga からなる群から選択されるいずれか一種以上であることが、イオン半径の観点でペロブスカイト構造をより安定にすることができ、より好ましい。

[0051] M^2 は、 Ti 、 V 、 Cr および周期表の 5 ~ 6 周期且つ 4 ~ 10 族の金属から選択されるいずれか一種以上であることが、イオン半径の観点でペロブスカイト構造を安定にすることができ好ましい。

[0052] 本発明の実施形態において、式 (6) ~ (8 b) を満たすかどうかは、例えば一般的な組成分析 ($FE-TEM/EDS$ 等) により調べることができる。なお組成分析において上記で特定した元素以外の元素 (例えば不純物)

も検出され得るが、式（６）、（７ a）および（７ b）を満たしている、または式（６）、（８ a）および（８ b）を満たしていればよい。また、組成分析において測定誤差も生じ得るが、それを考慮して c 値を設定しており、 $0.90 \leq c \leq 1.10$ であればよい。

[0053] 本発明の実施形態において、第４層は公知の方法で成膜することができる。第４層の厚みは、特に限定されない。一実施形態において、第４層の厚みは、例えば 5～500 nm、10～200 nm または 30～170 nm 等であり得る。

[0054] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、第４層と第３層とは直接接していてもよいが、接していなくてもよく、すなわち第４層と第３層との間に他の層を有していてもよい。第１層と第４層とは直接接していてもよいが、接していなくてもよく、すなわち第１層と第４層との間に他の層を有していてもよい。

[0055] 本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、水蒸気電解セルまたはアンモニア共電解セルとして使用できる。また、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルは、燃料電池としても使用できる。すなわち、本発明の実施形態に係る水蒸気電解セル（又はアンモニア共電解セル、又は燃料電池）は、本発明の実施形態に係るセラミック可逆セルを含む。

実施例

[0056] 以下、実施例を挙げて本発明の実施形態をより具体的に説明する。本発明の実施形態は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前述および後述する趣旨に合致し得る範囲で、適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の実施形態の技術的範囲に包含される。

実施例 1

[0057] 実施例 1 においては、電解質層が比較的薄いサンプルを作製し、その特性を評価した。

[0058] ＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞

第１層および第２層に含まれるペロブスカイト型金属酸化物（及び／又は

その水和物及び／又はその水素化物)の粉末を以下のように作製した。まず、 BaCO_3 (高純度化学)、 In_2O_3 (関東化学) および ZrO_2 (高純度化学) を所定の比でボールミル混合し、それを 900°C で 6 h 加熱した後、再びボールミル粉碎し、更に 1300°C で 8 h 加熱した。再びボールミル粉碎した後一軸プレスおよび静水圧プレスにより成型し、 1500°C で 8 h 加熱し緻密焼結体を得た。粉末試料は緻密焼結体を乳鉢で粉碎し得た。これにより、第1層および第2層のための、 $A=\text{Ba}$ 、 $B=\text{Zr}$ 、 $M=\text{In}$ 、 $x=0.5$ とするペロブスカイト型金属酸化物 (以降「 $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 」、又は「 BZl_{55} 」と称することがある) の粉末を得た。

[0059] <セラミック可逆セルの作製>

上記 BZl_{55} 粉末、でんぷん (関東化学株式会社) および NiO 粉末 (高純度化学) を、重量比で $40:10:60$ としてボールミル混合し、これを一軸成型および静水圧プレスし、第2層 (燃料極層に相当) である直径 15 mm 、厚さ 1.0 mm のグリーンディスクを作製した。

[0060] BZl_{55} 粉末をバインダー (α -テルピネオールに溶解した $5\text{ wt}\%$ ステアリン酸アンモニウム) 溶液とポリエチレンジイミン溶液 ($20\text{ wt}\%$ ポリエチレンジイミン ($M_w:28000$) を α -テルピネオールに溶解) の $1:1$ 混合溶液に分散させることによってスラリーを調整し、それを第2層の両面にスピコートし形成した。これを 1400°C で 8 h 焼結し、片面を SiC 研磨剤で機械研磨した。以上により、第2層 ($\text{NiO}-\text{BZl}_{55}$) / 第1層 (BZl_{55}) の層構成を得た。

[0061] 第4層に含まれる第2のペロブスカイト型金属酸化物 ($\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ 、以下「 BLF 」とも称する) の粉末を、クエン酸前駆体法によって合成した。具体的には、クエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、純度 99.5% 、関東化学製、以下「 CA 」と称する) をキレート剤として、 CA と金属原子の総モル数が $2:1$ になるように、かつ金属原子の濃度が $2\text{ mol}/\text{dm}^2$ となるよう前駆体溶液を調整した。前駆体溶液は、以下の材料を必要な化学量論量比 ($\text{Ba}:\text{La}:\text{Fe}=0.95:0.05:1$) となるように Milli

i-Q（登録商標）水の中に添加・溶解した。

材料：Ba(NO₃)₂（純度99%、関東化学製）、La(NO₃)₃・5H₂O（純度99.99%、関東化学製）、Fe(NO₃)₃・9H₂O（純度99.9%、富士フイルム和光純薬製）

さらに、前駆体溶液にCAを所定量添加して調整した。この前駆体溶液を80℃で攪拌加熱し、H₂Oを蒸発させ、重合を促進して前駆体ゲルを得た。ゲルを500℃で1時間か焼した後、粉碎した前駆体粉末を空气中1000℃で8時間焼成し、BLF粉末を得た。

得られたBLF粉末を直径25mm、厚さ5mmのペレットに成形し、続いて1100℃で6時間焼結して、後述するパルスレーザー堆積（PLD）法に用いるBLFターゲットを得た。

[0062] PLD装置（ULVAC UPS-10000S超真空チャンバーシステム）により、上記第1層上に、上記で得られたBLFターゲットを蒸着して、第4層を作製した。

[0063] 第3層に含まれるPrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5-δ}（以下「PBSCF」とも称する）の粉末は、クエン酸前駆体法によって合成した。クエン酸（CA；C₆H₇O・H₂O、99.5%、関東化学）をキレート剤として、CAと金属原子Mの総モル数が2：1になるように、かつMの濃度が2mol/dm²となるよう前駆体溶液を調整した。前駆体溶液は、必要な化学量論量比で、Sr(NO₃)₂（98%、関東化学）、およびCo(NO₃)₂・6H₂O（98%、関東化学）、Ba(NO₃)₂（99%、関東化学）、Pr(NO₃)₃・3H₂O（99.5%、FUJIFILM和光純薬株式会社）、Fe(NO₃)₃・9H₂O（99.9%、和光純薬工業）をミリQ水中に溶解し、さらにCAを所定量添加して調整した。これを80℃で攪拌加熱し、H₂Oを蒸発させ、重合を促進して前駆体ゲルを得た。ゲルを500℃で1時間か焼した後、粉碎した前駆体粉末を空气中1000℃で8時間焼成し、PBSCF粉末を得た。

[0064] 得られたPBSCF粉末をバインダー（α-テルピネオールに溶解した5

w t %ステアリン酸アンモニウム) 溶液とポリエチレンジイミン溶液 (20 w t %ポリエチレンジイミン (Mw : 28000) を α -テルピネオールに溶解) の1 : 1混合溶液に分散させることによってスラリーを調整し、それを第4層上にスクリーン印刷することで第3層を形成した。

最後に800℃で焼き付けて、乾燥水素処理前の層構成 (第2層 (NiO-BZl₅₅) / 第1層 (BZl₅₅) / 第4層 (BLF) / 第3層 (PBSCF、約100 μ m) を得た。

[0065] <乾燥水素処理>

上記層構成の第3層 (空気極層に相当) 側に、3体積% H₂Oを含む加湿空気を供給して、上記層構成の第2層 (燃料極層に相当) 側に、第2層のNiOをNiに還元し、且つ第2層 (および第1層の第2層側) 内部のBZl₅₅にヒドリドイオンを導入するよう、乾燥したH₂/Arガス (H₂O濃度 : 体積比で10ppm以下、H₂濃度 : 10体積%) を供給し、800℃で12時間フォーミングを行った (以下、ヒドリドイオンが導入されたBZl₅₅を「HBZl₅₅」とも称する)。以上により、実施例のセラミック可逆セル (第2層 (Ni-HBZl₅₅) / 第1層 ((H) BZl₅₅) / 第4層 (BLF) / 第3層 (PBSCF) を得た。

一方、上記層構成の第3層 (空気極層に相当) 側に、3% H₂Oを含む加湿空気を空気極層側に供給して、上記層構成の第2層 (燃料極層に相当) 側に、第2層中のNiOをNiに還元するよう、加湿H₂/Arガス (H₂O濃度 : 3体積%、H₂濃度 : 9体積%) を供給し、700℃で12時間フォーミングを行った。以上により、比較例のセラミック可逆セル (第2層 (Ni-BZl₅₅) / 第1層 (BZl₅₅) / 第4層 (BLF) / 第3層 (PBSCF) を得た。

[0066] <中性子回折>

(サンプル作成)

中性子回折の測定を簡便にするために、実施例のセラミック可逆セル中のHBZl₅₅に相当する粉末試料 (サンプル1) と、比較例のセラミック可逆

セル中の BZl_{55} に相当する粉末試料（サンプル 2）と、を以下のように別途作製した。さらに、本実施例のペロブスカイト型金属酸化物と同様にヒドリドイオンが導入される例として、 $A=Ba$ 、 $B=Zr$ 、 $M=In$ 、 $x=0.7$ とするペロブスカイト型金属酸化物（以降「 $BaZr_{0.3}In_{0.7}O_{3-\delta}$ 」、又は「 BZl_{37} 」と称することがある）の粉末に乾燥水素処理した試料（サンプル 3）、 $A=Ba$ 、 $B=Sn$ 、 $M=In$ 、 $x=0.7$ とするペロブスカイト型金属酸化物（以降「 $BaSn_{0.3}In_{0.7}O_{3-\delta}$ 」、又は「 BSl_{37} 」と称することがある）の粉末に乾燥水素処理した試料（サンプル 4）、および $A=Ba$ 、 $B=Ce$ 、 $M=In$ 、 $x=0.7$ とするペロブスカイト型金属酸化物（以降「 $BaCe_{0.3}In_{0.7}O_{3-\delta}$ 」、又は「 BCl_{37} 」と称することがある）の粉末に乾燥水素処理した試料（サンプル 5）を以下のように作製した。

[0067] （サンプル 1）

上述の＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞に従って作製した BZl_{55} 粉末を乾燥重水素（ H_2O 濃度：体積比で 10 ppm 以下）中 800℃で 12 h 加熱し、 BZl_{55} にヒドリドイオンが導入されたサンプル 1 を得た。

[0068] （サンプル 2）

上述の＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞に従って作製した BZl_{55} 粉末を、25℃の重水（ D_2O ）中でバブリングして生成した 3 体積% D_2O 含有アルゴンガス中で、300℃で 72 h 加熱し、サンプル 2 を得た。

[0069] （サンプル 3）

上述の＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞と同様な方法で、 In_2O_3 （関東化学）および ZrO_2 （高純度化学）の比率を変更することにより、 BZl_{37} の粉末を得た。 BZl_{37} 粉末を乾燥重水素（ H_2O 濃度：体積比で 10 ppm 以下）中 600℃で 24 h 加熱し、サンプル 3 を得た。

[0070] （サンプル 4）

上述の＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞と同様な方法で、 ZrO_2 （高純度化学）を SnO_2 （高純度化学）に変更してさらに混合比率を調

整することにより、 BSI_{37} の粉末を得た。 BSI_{37} 粉末を乾燥重水素 (H_2O 濃度：体積比で10ppm以下) 中500℃で24h加熱し、サンプル4を得た。

[0071] (サンプル5)

上述の<ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製>と同様な方法で、 ZrO_2 (高純度化学) を CeO_2 (高純度化学) に変更してさらに混合比率を調整することにより、 BCI_{37} の粉末を得た。 BCI_{37} 粉末を乾燥重水素 (H_2O 濃度：体積比で10ppm以下) 中600℃で24h加熱し、サンプル5を得た。

(サンプル6)

SrCO_3 (高純度化学)、 In_2O_3 (関東化学) および ZrO_2 (高純度化学) を所定の比で混合し、800℃で焼した。その後ボールミルで粉砕混合した後一軸プレスおよび静水圧プレスにより成型し、1600℃で8h焼成して緻密焼結体を得た。粉末試料は緻密焼結体を乳鉢で粉砕し得た。これにより、 $A=\text{Sr}$ 、 $B=\text{Zr}$ 、 $M=\text{In}$ 、 $x=0.5$ とするペロブスカイト型金属酸化物 (以降「 $\text{SrZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 」、又は「 SZI_{55} 」と称することがある) の粉末を得た。

SZI_{55} 粉末を乾燥重水素 (H_2O 濃度：体積比で10ppm以下) 中780℃で12h加熱し、サンプル6を得た。

[0072] サンプル1～6について、Time of Flight法による中性子回折 (NRD) 測定を行った。NRD測定は、JASRI Spicaにて行った。NRDパターンのリートベルト解析には、Zリートベルトプログラムを使用した。なお、リートベルト解析は空間群 Pm-3m として行った。

図4Aは、サンプル1 (実施例のセラミック可逆セル中の HBZI_{55} に相当) のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表1に示す。また、以下の表において、「 D_o 」は、ペロブスカイト構造の酸素位置 (酸素サイト) に存在する水素原子 (重水素原子) を示し、「 D_fcc 」は、ペロブス

カイト構造の $[100]$ 面心位置に存在する水素原子（重水素原子）を示し、「 D_{oH} 」は、ペロブスカイト構造の格子酸素に結合した水素原子（重水素原子）を示す。

なお、以下の表 1 及び表 3～表 6 において、 S 値が 3.5 % 以下且つ Rwp 値が 6 % 以下のときに十分な精度で構造精密化が行えたと判断した。さらに、 Rp 値が 5 % 以下であるとさらに良い精度で構造精密化が行えたと判断した。

また表 2 は、他のサンプルと異なり、3 体積% D_2O 含有アルゴンガス中で加熱したサンプル 2 を解析したものであり、例えば外部の H_2O の影響を受けやすく精度としては必然的に落ちうるものの、 S 値が 9 % 以下且つ Rwp 値が 15 % 以下であれば十分な精度で構造精密化が行えたと判断した。さらに、 Rp 値が 10 % 以下であるとさらに良い精度で構造精密化が行えたと判断した。

[0073] [表1]

サンプル 1（実施例のセラミック可逆セル中の $HBZl_{5.5}$ に相当）				
格子サイト	位置	占有率	S (%)	2.99
Ba (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	5.37
Zr (1b)	(0, 0, 0)	0.5	Rp (%)	3.75
In (1b)	(0, 0, 0)	0.5	格子定数 a (Å)	4.19899
O (3e)	(1/2, 0, 0)	0.761	組成	$BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.28}$
D (D_o)	(1/2, 0, 0)	0.0971		(D_o) 0.29 (D_{fcc}) 0.19
D (D_{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0.0639		

[0074] 表 1 から以下のことが分かる。 Rwp 値および s 値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、組成は、 $BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.28}D_{0.48}$ と決定された。すなわち、サンプル 1（実施例のセラミック可逆セル中の $HBZl_{5.5}$ に相当）は、上記式 (1) を満たし、且つ 500 °C～900 °C で、水分量が体積比で 20 ppm 以下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式 (2) の左辺が 0.48 で上記式 (2) を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。また、サンプル 1 は、上記式 (3) における $[O] / [A]$ が 2.28 で上記式 (3) を満たしてお

り、好ましい結果であった。

[0075] 図4 Bは、サンプル2（比較例のセラミック可逆セル中のBZ I_{5.5}に相当）のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表2に示す。

[0076] [表2]

サンプル2（比較例のセラミック可逆セル中のBZ I _{5.5} に相当）				
格子サイト	位置	占有率	S (%)	8.29
Ba (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	13.78
Zr (1b)	(0, 0, 0)	0.5	Rp (%)	7.58
In (1b)	(0, 0, 0)	0.5	格子定数 a (Å)	4.20200
O (3e)	(1/2, 0, 0)	0.912	組成	BaZr _{0.5} In _{0.5} O _{2.53} (O _{D_{OH}}) _{0.44}
D (D _{OH} : 24k)	(0.55, 0.23, 0)	0.0184		

[0077] 表2から以下のことが分かる。外部のH₂Oの影響を受けやすいという前提においては、Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。上記組成から、サンプル2（比較例のセラミック可逆セル中のBZ I_{5.5}に相当）にはヒドリドイオンは導入されておらず、また式量O_{2.5}ほどの酸素空孔があることがわかった。従って空気極の水蒸気雰囲気では、上記式 (F4) により、プロトン欠陥が生成することが示唆された。

[0078] 図4 Cは、サンプル3のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表3に示す。

[0079] [表3]

サンプル3				
格子サイト	位置	占有率	S (%)	1.60
Ba (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	4.00
Zr (1b)	(0, 0, 0)	0.3	Rp (%)	3.41
In (1b)	(0, 0, 0)	0.7	格子定数 a (Å)	4.20222
O (3e)	(1/2, 0, 0)	0.718	組成	BaZr _{0.3} In _{0.7} O _{2.15} (D _O) _{0.13}
D (D _O)	(1/2, 0, 0)	0.0419		
D (D _{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0		

[0080] 表3から以下のことが分かる。Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、サンプル3の組成は、B

$aZr_{0.3}In_{0.7}O_{2.15}D_{0.13}$ と決定され、サンプル1と同様に上記式（1）を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式（2）の左辺が0.13で上記式（2）を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。

[0081] 図4Dは、サンプル4のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表4に示す。

[0082] [表4]

サンプル4				
格子サイト	位置	占有率	S (%)	1.60
Ba (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	4.00
Sn (1b)	(0, 0, 0)	0.3	Rp (%)	3.41
In (1b)	(0, 0, 0)	0.7	格子定数 a (Å)	4.20222
O (3c)	(1/2, 0, 0)	0.614	組成	$BaSn_{0.3}In_{0.7}O_{1.84}(D)_{0.36}$
D (D _o)	(1/2, 0, 0)	0.122		
D (D _{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0		

[0083] 表4から以下のことが分かる。Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、サンプル4の組成は、 $BaSn_{0.3}In_{0.7}O_{1.84}D_{0.36}$ と決定され、サンプル1と同様に上記式（1）を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式（2）の左辺が0.36で上記式（2）を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。

[0084] 図4Eは、サンプル5のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表5に示す。

[0085]

[表5]

サンプル 5				
格子サイト	位置	占有率	S (%)	1.71
Ba (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	4.02
Ce (1b)	(0, 0, 0)	0.3	Rp (%)	3.45
In (1b)	(0, 0, 0)	0.7	格子定数 a (Å)	4.27734
O (3c)	(1/2, 0, 0)	0.707	組成	BaCe _{0.3} In _{0.7} O _{2.12} (Do) _{0.21}
D (Do)	(1/2, 0, 0)	0.0691		
D (D _{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0		

[0086] 表5から以下のことが分かる。Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、サンプル5の組成は、BaCe_{0.3}In_{0.7}O_{2.12}D_{0.21}と決定され、サンプル1と同様に上記式(1)を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式(2)の左辺が0.21で上記式(2)を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。

[0087] 図4Fは、サンプル6のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表6に示す。

[0088] [表6]

格子サイト	位置	占有率	S (%)	1.29
Sr (1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp (%)	3.854
Zr (1b)	(0, 0, 0)	0.5	Rp (%)	2,989
In (1b)	(0, 0, 0)	0.5	格子定数a (Å)	4.18992
O (3c)	(1/2, 0, 0)	0.7157	組成	SrZr _{0.5} In _{0.5} O _{2.15} (Do) _{0.16}
D (Do)	(1/2, 0, 0)	0.0517		
D (D _{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0		

[0089] 表6から以下のことが分かる。Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、サンプル6の組成は、SrZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.15}D_{0.16}と決定され、サンプル1と同様に上記式(1)を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以

下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式（２）の左辺が 0.16 で上記式（２）を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。

[0090] ＜水素分圧と水素吸収量の関係＞

実施例のセラミック可逆セル中の H B Z l_{55} に相当する粉末試料（サンプル 1'）を作製し、各温度における水素分圧と水素吸収量の関係を調査した。サンプル 1' は、上述の＜ペロブスカイト型金属酸化物の粉末作製＞に従って作製した B Z l_{55} 粉末を乾燥水素（ H_2O 濃度：体積比で 10 ppm 以下）中 800℃ で 12 h 加熱することで作製した。測定は PCT-2DWIN（鈴木商館）を用いて行った。試料を真空中（ $<10^{-4}$ Pa）800℃ に加熱し、続いて目標温度に冷却し、その温度に保ったまま純水ガスを導入して水素分圧（ p_{H_2} ）を調整し、その際の水素吸収量を測定した。図 5 にその結果を示す（横軸：水素分圧（kPa）、縦軸：水素吸収量 δ_{H} ）。ここでは、各温度において真空中（ $<10^{-4}$ Pa）でのサンプル 1' の水素含有量を基準とし、そこから各 p_{H_2} にした時の水素吸収量 δ_{H} を測定した。なお、 δ_{H} はサンプル 1' の Ba 含有量を 1 としたときのモル比で表している。各温度において p_{H_2} の増加と共に δ_{H} 増加し、 $\log \delta_{\text{H}}$ は $\log p_{\text{H}_2}$ に対し、傾きほぼ 1/2 で増加していることが分かる。この結果は上記式（F1）から予想される結果とよく一致しており、すなわち水素分圧と共にサンプル 1' のヒドリドイオン欠陥は、上記式（F1）の欠陥式に従い増加することを示している。以上からサンプル 1'（実施例のセラミック可逆セル中の H B Z l_{55} に相当）は気相水素と欠陥平衡によりヒドリドイオン欠陥を形成していることが確認できた。

[0091] ＜セラミック可逆セル特性評価（１）：水蒸気電解セル＞

体積比で $\text{O}_2/\text{Ar} = 20/80$ である混合ガスを、総流量 40 sccm で 60℃ 水に通して、3 体積％の H_2O ガスを含んだ混合ガスに調製し、第 3 層（空気極層に相当）側に供給した。そして、実施例のセルの場合、第 2 層（燃料極層に相当）側に、乾燥した H_2/Ar 混合ガス（ H_2O 濃度：体積比で

10ppm以下、 H_2 濃度：10体積％）を供給した。比較例のセルの場合、第2層側に体積比で $H_2/Ar=10/90$ である混合ガスを総流量30sccmで25℃水中に通して調製した加湿水素/ Ar 混合ガス（ H_2O 濃度：3体積％、 H_2 濃度：9体積％）を供給した。

[0092] 周波数応答アナライザー（Biologic SP-300）を備えたポテンシオ／ガルバノスタットを使用して電気化学的測定を行った。第2層（燃料極層に相当）の水素発生速度（ v ）は、ガスクロマトグラフィー（490 Micro GC、Agilent Technologies）を使用してカソード排気ガスを分析することにより定量化された。ファラデー効率 η は、観測された水素発生速度、理論上の水素発生速度（それぞれ v_{meas} と v_{theo} ）、および下記式（10）を使用して計算した。

$$\eta = v_{meas} / v_{theo} \times 100 = v_{meas} / (I \times (z \times F)^{-1}) \times 100 \quad (\%) \quad \dots (10)$$

ここで、 I は印加電流、 z は水蒸気電解の電子輸送数、 F はファラデー定数（96485C/mol）を示している。

[0093] 図6Aは、比較例のセル（第2層（燃料極層）側の供給ガス（体積比で $H_2O:H_2:Ar=3:9:88$ ）／第2層（Ni-BZl₅₅）／第1層（BZl₅₅）／第4層（BLF）／第3層（PBSCF）／第3層側の供給ガス（体積比で $H_2O:O_2:Ar=3:19:78$ ））の水電解における電流－電圧（ $I-V$ ）曲線を示している。図6Aに示すように、600℃および500℃での開回路電圧（OCV）はそれぞれ0.95Vおよび0.99Vであり、ネルンストの式で計算された理想値の0.97Vおよび1.00Vよりわずかに低いだけであった。また、比較例のセルは、600℃および500℃において、1.3Vバイアスで、それぞれ1.14A/cm²および0.56A/cm²の電解電流密度を示した。

[0094] 図6Bは、実施例のセル（第2層（燃料極層）側の供給ガス（体積比で $H_2O:H_2:Ar=0.0010:10:90$ ）／第2層（Ni-HBZl₅₅）／第1層（(H)BZl₅₅）／第4層（BLF）／第3層（PBSCF）／

第3層側の供給ガス（体積比で $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 3 : 19 : 78$ ）の電流－電圧（ $I-V$ ）曲線を示している。600℃および500℃でのOCVは、それぞれ0.93Vおよび0.98Vであり、比較例のセルとほぼ同等であった。600℃および500℃での実施例のセルの電解電流密度は、1.3Vでそれぞれ1.68A/cm²および0.84A/cm²であり、従来のプロトン伝導型セラミック可逆セルである比較例のセルと比較して、高い値であった。

[0095] 図6Cは、500℃～700℃の温度範囲で、OCV条件下で測定された、比較例のセルのACインピーダンススペクトルを示している。高周波側の×切片は、第1層（電解質層に相当）内のイオン移動に関わるオーム抵抗（ R_o ）に帰属され、その後現れる半円は、主に第3層（空気極層に相当）での酸素発生反応による抵抗に帰属される。電極抵抗（ R_p ）は、インピーダンスアークの直径から概算される。500℃での比較例のセルの R_o および R_p はそれぞれ0.40Ωcm²および0.21Ωcm²であった。

[0096] 図6Dは、500℃～700℃の温度範囲で、OCV条件下で測定された、実施例のセルのACインピーダンススペクトルを示している。500℃での実施例のセルの R_o は0.27Ωcm²であり、比較例のセルよりも低い値であった。また、500℃での実施例のセルの R_p は0.23Ωcm²であり、比較例のセルの R_p （0.21Ωcm²）に非常に近い値となった。実施例のセル（図6D）および比較例のセル（図6C）のインピーダンスアークは互いによく一致しており、実施例のセルにおいてHBZ155を含む層を使用しても新たなアークが発生しないことがわかった。

[0097] 次に、500℃にて600mA/cm²の定電流水蒸気電解を行い、第2層（燃料極層に相当）側の排気ガスをガスクロマトグラフィーで分析し、水素発生速度を定量することによってファラデー効率（ η ）を評価した。

図7Aは比較例のセルを用いて4時間定電流水蒸気電解したときの、セル電圧（折れ線、左軸）、水素発生速度（ v_{meas} ）（丸プロット、右軸右側）、およびファラデー効率（ η ）（×プロット、右軸左側）の過渡現象を示す

。図7Aに示すように、比較例のセルの電圧（セルバイアス）は、約1.34Vであり、セルバイアスとOCVの間のギャップによって定義される過電圧は、0.35Vと算出された。また、比較例のセルは、約 1.4×10^{-4} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) の v_{meas} と73%の η 値を示した。

[0098] 図7Bは実施例のセルを用いて4時間定電流水蒸気電解したときの、セル電圧（折れ線、左軸）、水素発生速度（ v_{meas} ）（丸プロット、右軸右側）、およびファラデー効率（ η ）（×プロット、右軸左側）の過渡現象を示す。図7Bに示すように、実施例のセルの電圧（セルバイアス）は、約1.26Vであり、セルバイアスとOCVの間のギャップによって定義される過電圧は、0.28Vと算出された。また、実施例のセルは、約 1.6×10^{-4} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) の v_{meas} と約90%の η 値を示し、どちらも比較例のセルの結果を大きく上回った。

[0099] <セラミック可逆セル特性評価（2）：燃料電池>

体積比で $\text{O}_2/\text{Ar} = 20/80$ である混合ガスを、総流量 80 sccm で 25°C 水に通して、3体積%の H_2O ガスを含んだ混合ガスに調製し、第3層（空気極層に相当）側に供給した。そして、実施例のセルの場合、第2層（燃料極層に相当）側に、乾燥した H_2/Ar 混合ガス（ H_2O 濃度：体積比で 10 ppm 以下、 H_2 濃度：10体積%）を供給した。比較例のセルの場合、第2層側に体積比で $\text{H}_2/\text{Ar} = 10/90$ である混合ガスを総流量 80 sccm で 25°C 水中に通して調製した加湿水素/ Ar 混合ガス（ H_2O 濃度：3体積%、 H_2 濃度：9体積%）を供給した。

[0100] 周波数応答アナライザー（Biologic SP-300）を備えたポテンシオ／ガルバノスタットを使用して電気化学的測定を行った。

[0101] 図8Aに、比較例のセルの電流（横軸）に対する電圧（実線、縦左軸）および出力曲線（破線、縦右軸）を示す。図8Aに示すように、比較例のセルは、 550°C （図示せず）～ 650°C では温度を上昇させても出力は増加せず、その最大出力は約 $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ 程度であり、 600 および 500°C における出力は、それぞれ $0.52 \text{ W}/\text{cm}^2$ および $0.45 \text{ W}/\text{cm}^2$ であっ

た。

- [0102] 図8Bに、実施例のセルの電流（横軸）に対する電圧（実線、縦左軸）および出力曲線（破線、縦右軸）を示す。図8Bに示すように、実施例のセルは、比較例のセル（図8A）よりも出力が向上していた。また、実施例のセルは、温度上昇に伴い出力の向上が観測され、500℃、550℃、600℃および650℃における出力は、それぞれ0.58W/cm²、0.75W/cm²、0.9W/cm²および1.08W/cm²となった。
- [0103] 図8Cに、500℃および600℃の温度で、OCV条件下で測定された、比較例のセルのACインピーダンススペクトルを示している。図8Cに示すように、例えば500℃での試料No. 2のR_oおよびR_pはそれぞれ1.07Ωcm²および0.18Ωcm²であった。
- [0104] 図8Dに、500℃および600℃の温度で、OCV条件下で測定された、実施例のセルのACインピーダンススペクトルを示している。図8Dに示すように、例えば500℃での試料No. 1のR_oおよびR_pはそれぞれ0.35Ωcm²および0.19Ωcm²であった。実施例のセル（図8D）は、比較例のセル（図8C）よりも、第1層（電解質層に相当）のオーム抵抗R_oが大きく減少しており、これによって比較例よりも出力が増加したと考えられる。
- [0105] 図9Aは、水蒸気電解測定後の比較例のセルの断面SEM像を示し、図9Bは、水蒸気電解測定後の実施例のセルの断面SEM像を示す。図9Aおよび図9Bより、比較例のセルおよび実施例のセルのどちらも、最下層である多孔質の第2層103（又は113）と、その上に形成された緻密な第1層102（又は112）と、最上層に形成された多孔質の第3層104（又は114）とが観察された。図9Cは、実施例のセルの第1層と第3層との間を拡大した断面SEM像である。図9Cに示すように、第1層102と第3層104との間には第4層（BLF）105が観察された。また、第3層（PBSCF）104は、直径約100nmの粒子で構成されていた。図9Dは、実施例のセルの第3層を除去した後、超音波洗浄した表面のSEM像で

ある。なお図9Dは低倍率のため、薄い第4層105の下層の第1層102の表面形態がよく表れている。図9Dからわかるように、実施例のセルの第1層102表面において、直径数 μm の粒子が密に結合し、ピンホールなどは見られなかった。

[0106] <セラミック可逆セル特性評価(3):アンモニア共電解セル>

実施例のセラミック可逆セルの第3層(空気極層に相当)側に、30%加湿空気(体積比で $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{Ar}=30:14:56$)を130sccm供給し、第2層(燃料極層に相当)側に、 H_2/N_2 混合ガス(体積比で $\text{H}_2:\text{N}_2=1:9$ 、 H_2O 濃度:体積比で10ppm以下)を30sccm供給して、 $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 共電解を行った。電解中は、第2層側の排気ガスをマス分析計で測定し、 H_2 ($m/z=2$)および NH_3 ($m/z=17$)の発生量を定量化した。図10Aに、600℃で30分354 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 定電流密度で、 $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 共電解し、続いて NH_3 を脱離させるよう開回路電圧(OCV)で5分保持するサイクルを5回繰り返した時の、時間に対する、電圧変化を示し、図10Bに、その際のMASSスペクトルにおける H_2 、 N_2 および NH_3 の信号強度変化を示す。定電流を印加すると、 H_2 および NH_3 の信号強度が増加しており、 $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 共電解による電気化学的アンモニア合成が確認された。得られたピーク面積から H_2 および NH_3 のファラデー効率および生成速度を決定し、表7にまとめた。

[0107] [表7]

	生成速度 / $10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	ファラデー効率 / %
H_2	1.6	89
NH_3	0.088	7.2

[0108] 表7に示す通り、 NH_3 のファラデー効率は約7%と比較的高い値が得られた。

実施例 2

[0109] 実施例2においては、電解質層の特徴を明確にするために、電解質層が比較的厚いサンプルを作製し、その特性を評価した。

[0110] 電解質層として、ペロブスカイト型金属酸化物（及び／又はその水和物及び／又はその水素化物）の緻密焼結体を実施例 1 と同様に作製した。具体的には、 BaCO_3 （高純度化学）、 In_2O_3 （関東化学）および ZrO_2 （高純度化学）を所定の比でボールミル混合し、それを 900°C で 6 h 加熱した後、再びボールミル粉碎し、更に 1300°C で 8 h 加熱した。再びボールミル粉碎した後一軸プレスおよび静水圧プレスにより成型し、 1500°C で 8 h 加熱し、電解質層（約 1.2 mm 厚）を得た。

[0111] 上記電解質層の一方の面に、燃料極層として Pt 層を、市販の Pt ペースト（田中貴金属製）を塗布して 900°C で一時間焼成することにより形成した。

[0112] 上記電解質層のもう一方の面に、空気極層として、実施例 1 と同様に PBSCF 層を形成した。

最後に 800°C で焼き付けて、乾燥水素処理前の層構成（燃料極層（Pt）／電解質層（ $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ）／空気極層（PBSCF、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）のセラミック可逆セル得た。

[0113] 上記セラミック可逆セルの空気極層側に、重水加湿空気（体積比で $\text{D}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 7 : 19 : 74$ ）を供給して、燃料極層側に、電解質層の $\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ にヒドリドイオンを導入するよう、乾燥した H_2 （ H_2O 濃度：体積比で 10 ppm 以下、残部は H_2 ）を供給する乾燥水素処理と共に、両極間に OCV（ $\sim 0.9\text{ V}$ 、試料 No. 13）、1.3 V（試料 No. 12）および 1.5 V（試料 No. 11）の電圧を印加して水蒸気電解を行いながら 800°C で 24 h 加熱した。

一方、ヒドリドイオンを導入しない比較例として上記セラミック可逆セルの空気極層側に、重水加湿空気（体積比で $\text{D}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 7 : 19 : 74$ ）を供給して、燃料極層側に、加湿 H_2 （体積比で $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 3 : 97$ ）を供給し、 800°C で 24 h 加熱した（試料 No. 14）。

[0114] 図 11A に、試料 No. 14（乾燥水素処理無、OCV で水蒸気電解）の側面の光学顕微鏡像を示す。図 11A に示すように、燃料極層 202 と空気

極層 203 との間にある電解質層 201 にはヒドリドイオンは導入されておらず、電解質層は均一層（すなわちプロトン伝導型 BZ₁₅₅ 層 201b）であったことがわかる。これは、上記式（F4）にも示すとおり、セルの両極側に水蒸気を供給したため、電解質層が均一に水和し、全体的にプロトン伝導型 BZ₁₅₅ 層が維持されたと考えられる。

[0115] 図 11B に試料 No. 13（乾燥水素処理有、OCV で水蒸気電解）の側面の光学顕微鏡像を示す。図 11B に示すように、電解質層 201 の燃料極層 202 側には、酸素が欠損してヒドリドイオンが導入された結果、プロトン伝導型 BZ₁₅₅ 層 201b と比較して黒色（暗色）のヒドリドイオンが導入された BZ₁₅₅ 層（すなわちヒドリドイオン伝導型 HBZ₁₅₅ 層 201a、0.2mm 厚）が確認された。

図 11C に試料 No. 12（乾燥水素処理有、1.3V で水蒸気電解）の側面の光学顕微鏡像を示し、図 11D に試料 No. 11（乾燥水素処理有、1.5V で水蒸気電解）を示す。図 11B～図 11D に示すように、印加電圧を大きくすると、電解質層 201 において HBZ₁₅₅ 層 201a の厚さが、0.2mm（試料 No. 13）、0.6mm（試料 No. 12）および 1mm（試料 No. 11）と、厚くなった。また、図 11D のように、印加電圧は大きくても、空気極層 203 側には重水加湿空気を供給していることもあり、空気極層 203 側にはプロトン伝導型 BZ₁₅₅ 層 201b が残っていた。これらの場合、試料 No. 14 と比較して、燃料極層 202 側に水蒸気を供給せずに純水素を供給したため、上記式（F2）の水素化反応が起こり、燃料極層 202 側の BZ₁₅₅ 層 201b が HBZ₁₅₅ 層 201a に転移したためと考えられる。さらに印加電圧を大きくすると、下記式(F10)（Nernst 式）に従って燃料極側の見かけの水素分圧 p_{H_2} は増加する。これにより電解質層 201 内において、燃料極層 202 側から広い範囲にわたり HBZ₁₅₅ 相が優先的に生成する高 p_{H_2} 分圧領域が維持されたと考えられる。

$$E = E^0 + RT/F \ln(p_{H_2}^{anode} / p_{H_2}^{cathode}) \cdots (F10)$$

ここで、R は気体定数、T は温度、F はファラデー定数、 $p_{H_2}^{anode}$ は空気極層

203側の水素分圧、 $p_{\text{H}_2}^{\text{cathode}}$ は燃料極層202側の水素分圧である。

[0116] 実施例の試料No. 11～13のセルにつき、空気極層側に、重水加湿空気（体積比で $\text{D}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 7 : 20 : 80$ ）を供給して、燃料極層側に、（ H_2O 濃度：体積比で10ppm以下、残部は H_2 ）を供給し、700℃で水蒸気電解を行った。

比較例の試料No. 14のセルにつき、空気極層側に、重水加湿空気（体積比で $\text{D}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{Ar} = 7 : 19 : 74$ ）を供給して、燃料極層側に、加湿 H_2 （体積比で $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 3 : 97$ ）を供給し、700℃で水蒸気電解を行った。

図12に、試料No. 11～14のセラミック可逆セルの電解電流－電圧曲線を示す。

試料No. 14は、1.5Vで 10mA cm^{-2} という比較的小さな電解電流を示した。 10mA cm^{-2} での定電流電解より決定したファラデー効率（三角のプロットで示す）は、約75%比較的低い値となった（図13A）。一方で、試料No. 11～13は、試料No. 14と比較して、高い電解性能を示した。また、試料No. 12は、1.5Vで 23mA cm^{-2} であり、 20mA cm^{-2} での定電流電解より決定したファラデー効率（三角のプロットで示す）は、90%以上となった（図13B）。なお、図13Aおよび図13Bにおいて、実線は電圧変化を示し、丸のプロットは水素発生速度（ V_{H_2} ）を示す。

[0117] 図14に試料No. 11～14のセルのACインピーダンススペクトを示し、図中上側に、 BZl_{55} 層の厚さに対するオーム抵抗（ R_o ）のグラフを示す。図中上側に示すように BZl_{55} 層の厚さが減少する（すなわち、 HBZl_{55} 層の厚さが増加する）につれてオーム抵抗が直線的に減少することが確認された。これにより、 HBZl_{55} 層の H^+ イオン伝導度が BZl_{55} 層の H^+ イオン伝導度よりも高いことを示している。

[0118] 次に、試料No. 11～13の黒色化した層が HBZl_{55} 層であることを確認すべく、シンクロトロンX線マイクロプローブによってIn-K端 μX

A F S測定を行った。比較として、実施例1のHBZ I₅₅層およびBZ I₅₅層についても測定した。

一例として試料No. 12 (HBZ I₅₅層厚約0.6 mm) の測定結果を図15に示し、標準化吸光度=0.5付近の拡大図を挿入図として示す。図15のGroup Aで示すように、空気極層側から燃料極層側に向かって、0.18 mm、0.33 mm、0.48 mmの位置で測定した場合 (すなわち黒色化していない層で測定した場合)、比較的高エネルギー側で標準化吸光度=0.5を達成し、実施例1のBZ I₅₅層のスペクトル (破線) と一致した。一方で、図15のGroup Bで示すように、空気極層側から燃料極層側に向かって、0.63 mm、0.78 mm、0.93 mm、1.08 mmの位置で測定した場合 (すなわち黒色化した層で測定した場合)、標準化吸光度=0.5を達成する位置が、低エネルギー側にシフトし、実施例1のHBZ I₅₅層のスペクトル (破線) と一致した (但し0.63 mmの位置で測定した場合、若干高エネルギー側であった)。これは、電解質層中のある地点で水素化学ポテンシャルが急激に低下するため、その深さを境に、BZ I₅₅相およびHBZ I₅₅相に変化することを示している。

[0119] 図16に、試料No. 12の空気極層側から燃料極層側に向かって、0.48 mm、0.51 mm、0.57 mm、0.60 mm、0.63 mmの位置でIn-K端 μ XAFS測定を行った結果を示し、標準化吸光度=0.5付近の拡大図を挿入図として示す。図16の挿入図に示すように、空気極層側から燃料極層側に向かって、0.51 mm、0.57 mm、0.60 mm、0.63 mmの位置で測定したスペクトルは、実施例1のBZ I₅₅層のスペクトル (高エネルギー側の破線) とHBZ I₅₅層のスペクトル (低エネルギー側の破線) との間にこの順で存在した。空気極層側から燃料極層側に向かって0.51 mm、0.57 mm、0.60 mm、0.63 mmの位置においては、BZ I₅₅相およびHBZ I₅₅相が混合した層が形成されていると考えられる。

[0120] さらに、試料No. 11~13の黒色化した層がHBZ I₅₅層であること

を確認すべく、NRDパターンを取得した。一例として試料N o. 12の黒色化していない層（BZl₅₅層）を研磨により除去したサンプルを用いた。図17は、試料N o. 12の黒色化層のNRDパターンおよびリートベルト計算プロファイルである。NRDリートベルト解析により決定した構造パラメータおよび組成を表8に示す。

[0121] [表8]

試料N o. 12の黒色化層				
格子サイト	位置	占有率	S(%)	1.32
Ba(1a)	(1/2, 1/2, 1/2)	1	Rwp(%)	3.87
Zr(1b)	(0, 0, 0)	0.5	Rp(%)	3.51
In(1b)	(0, 0, 0)	0.5	格子定数a (Å)	4.1990
O(3e)	(1/2, 0, 0)	0.753	組成	BaZr _{0.5} In _{0.50} O _{2.26} (D _o) _{0.29} (D _{fcc}) _{0.16}
D(D _o)	(1/2, 0, 0)	0.0962		
D(D _{fcc})	(1/2, 1/2, 0)	0.0536		

[0122] 表8から以下のことが分かる。Rwp値およびs値は十分小さな値となっており、構造精密化が精度良く行えた。解析から、試料N o. 12の黒色化層の組成は、BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.26}D_{0.45}と決定され、サンプル1と同様に上記式(1)を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態にした結果、上記式(2)の左辺が0.45で上記式(2)を満たしており、ヒドリドイオンが導入されていた。また、試料N o. 12の黒色化層は、上記式(3)における[O]/[A]が2.26で上記式(3)を満たしており、好ましい結果であった。

[0123] 本出願は、出願日が2023年3月15日である日本国特許出願、特願第2023-041188号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願第2023-041188号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

符号の説明

- [0124]
- 1 本実施形態に係るセル
 - 2 本実施形態に係るペロブスカイト型金属酸化物等を含む層
 - 3 燃料極

- 4 空気極
- 1 1 従来のセル
- 1 2 電解質層
- 1 3 燃料極
- 1 4 空気極
- 1 0 2 実施例のセルの第 1 層
- 1 0 3 実施例のセルの第 2 層
- 1 0 4 実施例のセルの第 3 層
- 1 0 5 実施例のセルの第 4 層
- 1 1 2 比較例のセルの第 1 層
- 1 1 3 比較例のセルの第 2 層
- 1 1 4 比較例のセルの第 3 層
- 2 0 1 電解質層
- 2 0 1 a ヒドリドイオン伝導型 H B Z I_{55} 層
- 2 0 1 b プロトン伝導型 B Z I_{55} 層
- 2 0 2 燃料極層
- 2 0 3 空気極層

請求の範囲

[請求項1] ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含むセラミック可逆セルであって、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、A（前記Aは、Ba、SrおよびCaからなる群から選択されるいずれか一種以上）、B（前記Bは、Zr、Sn、Ce、TiおよびHfからなる群から選択されるいずれか一種以上）およびM（前記Mは、In、Fe、CrおよびMnからなる群から選択されるいずれか一種以上）を主金属原子として含み、下記式（1）を満たし、且つ500℃～900℃で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、ヒドリドイオンを含む、セラミック可逆セル。

$$[A] : [B] : [M] = 1 : a(1-x) : ax \cdots (1)$$

式（1）において、[A]、[B]及び[M]はそれぞれ、モル%で示したA、B及びMの含有量を示し、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.3 \leq x < 1.0$ の関係を満たす。

[請求項2] 前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物及び前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上は、燃料極側にヒドリドイオンを含む層を有し、且つ前記ヒドリドイオンを含む層よりも空気極側に、前記ヒドリドイオンを含む層を有しない、請求項1に記載のセラミック可逆セル。

[請求項3] 前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物から

なる群から選択されるいずれか一種以上は、 $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ で、水分量が体積比で20ppm以下である乾燥水素を接触させて平衡状態になると、さらに下記式(3)を満たす、請求項1または2に記載のセラミック可逆セル。

$$1.5 < [\text{O}] / [\text{A}] \leq 2.30 \quad \dots (3)$$

式(3)において、 $[\text{O}]$ は、中性子回折パターンのリートベルト解析結果から得られた前記ペロブスカイト構造の酸素位置に存在する酸素原子のモル%で示した含有量を示す。

[請求項4] 前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む第1層と、

前記ペロブスカイト型金属酸化物、前記ペロブスカイト型金属酸化物の水和物、および前記ペロブスカイト型金属酸化物の水素化物からなる群から選択されるいずれか一種以上と、Ni、Fe、Co、Pd、CuおよびRuからなる群から選択される一種以上とを含む第2層と、を有する請求項1～3のいずれか一項に記載のセラミック可逆セル。

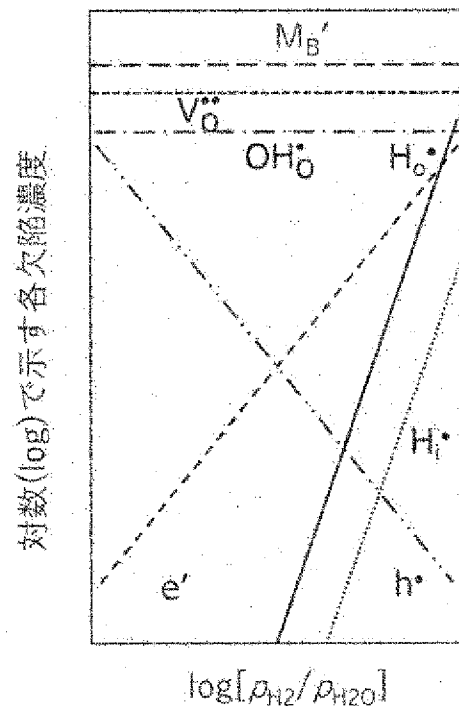
[請求項5] 前記第2層と、前記第1層と、導電性酸化物を含む第3層と、をこの順に有する、請求項4に記載のセラミック可逆セル。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミック可逆セルを含む水蒸気電解セル。

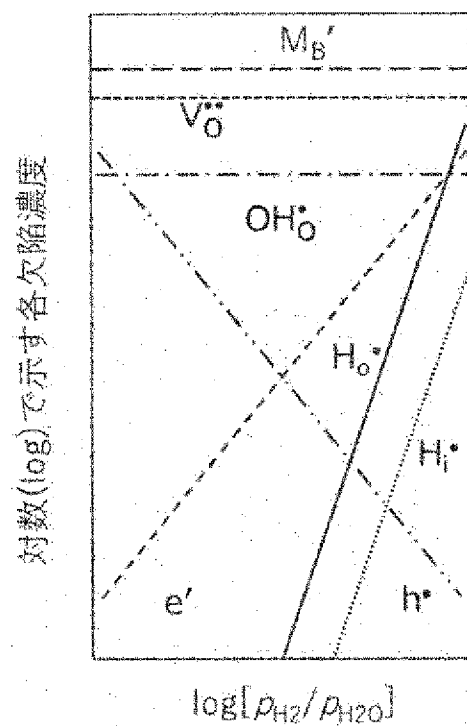
[請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミック可逆セルを含む燃料電池。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミック可逆セルを含むアンモニア共電解セル。

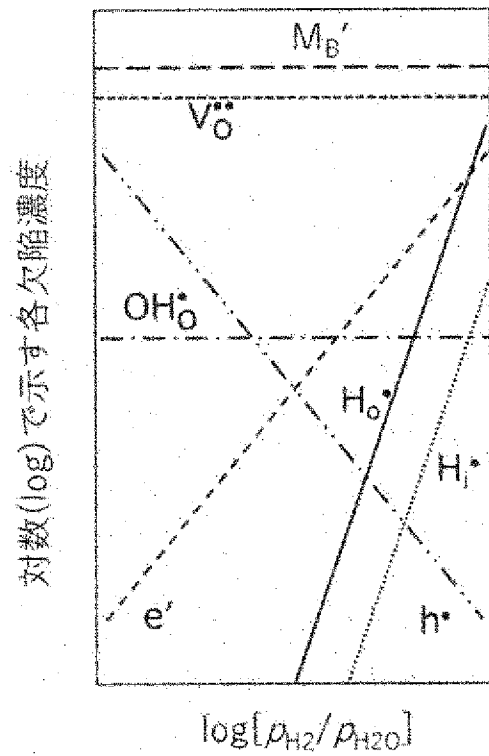
[図1A]



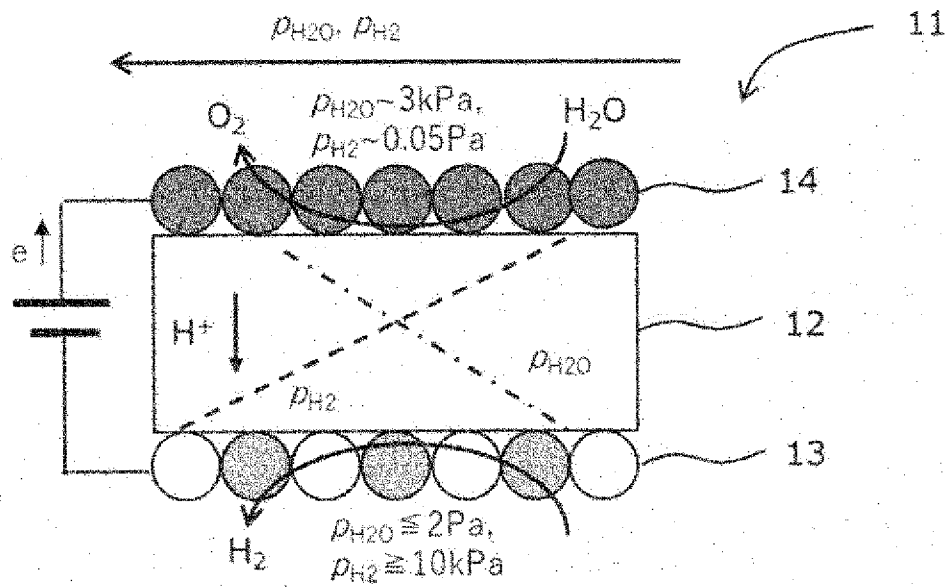
[図1B]



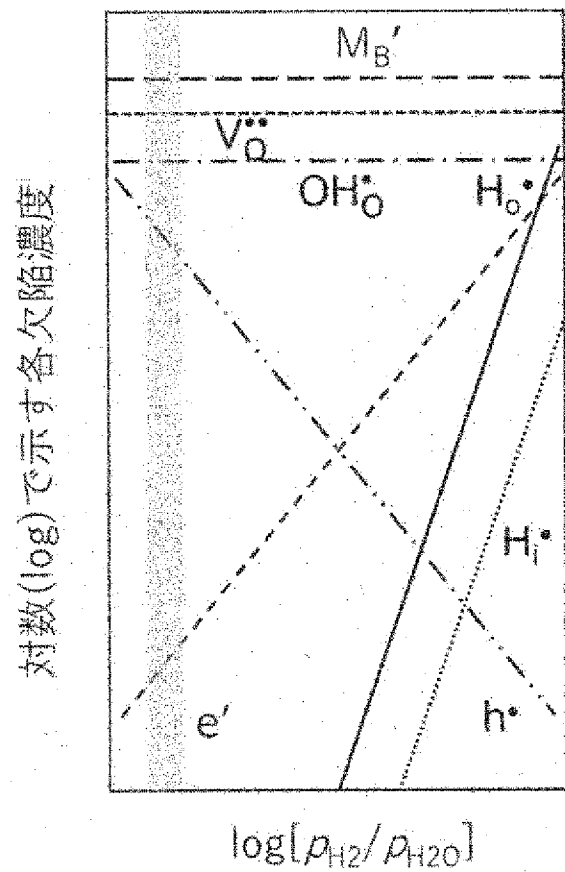
[図1C]



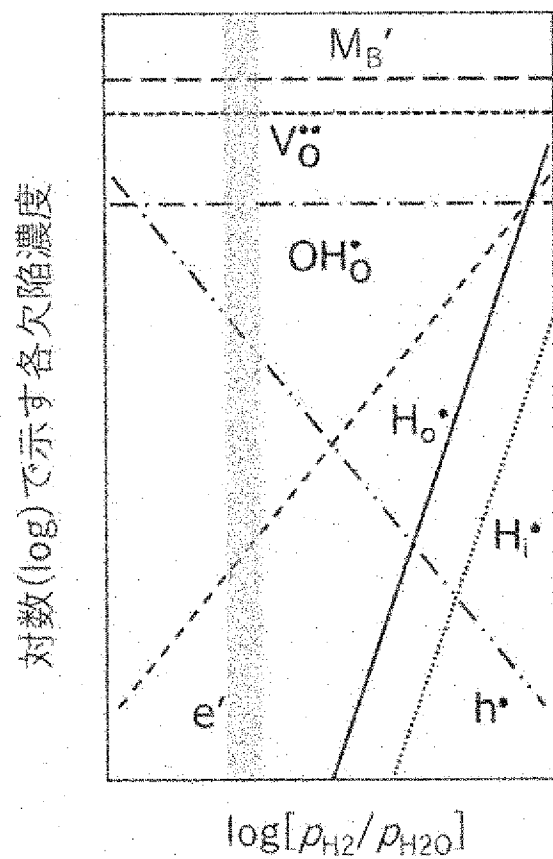
[図2A]



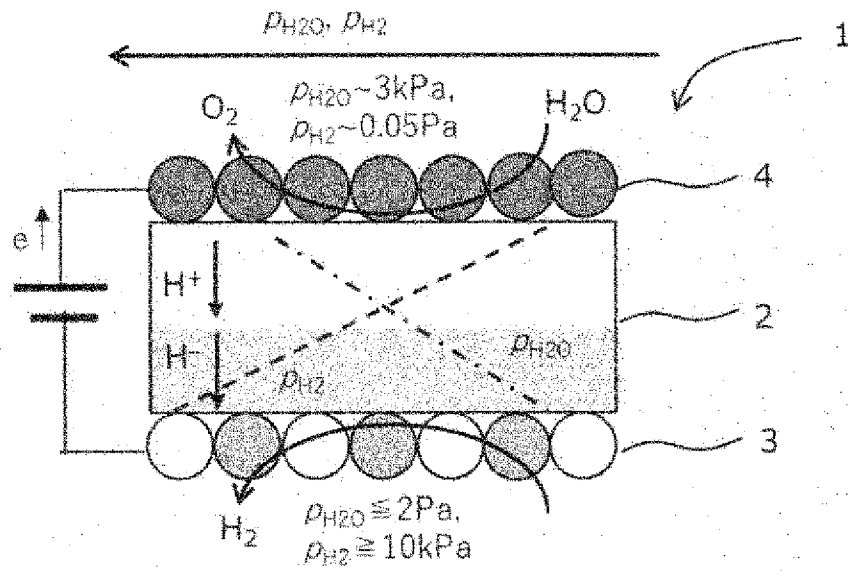
[図2B]



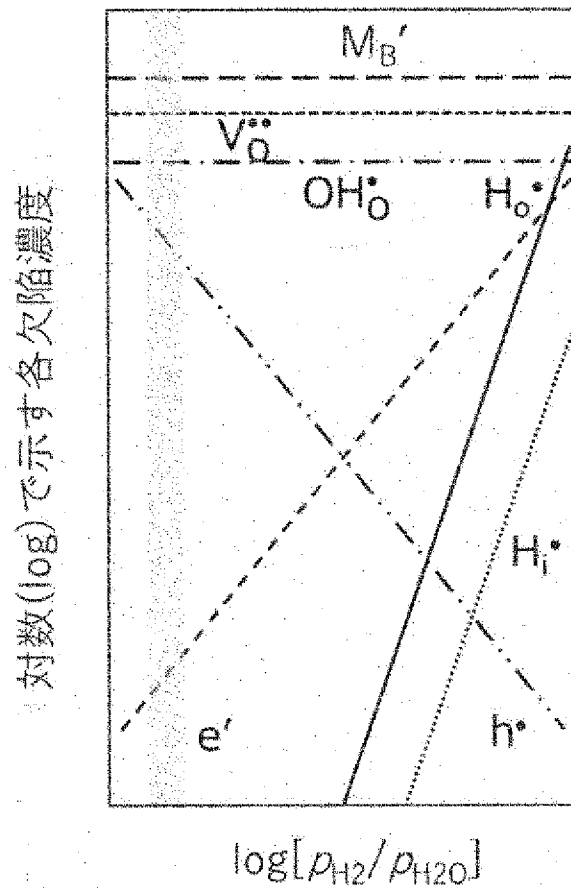
[図2C]



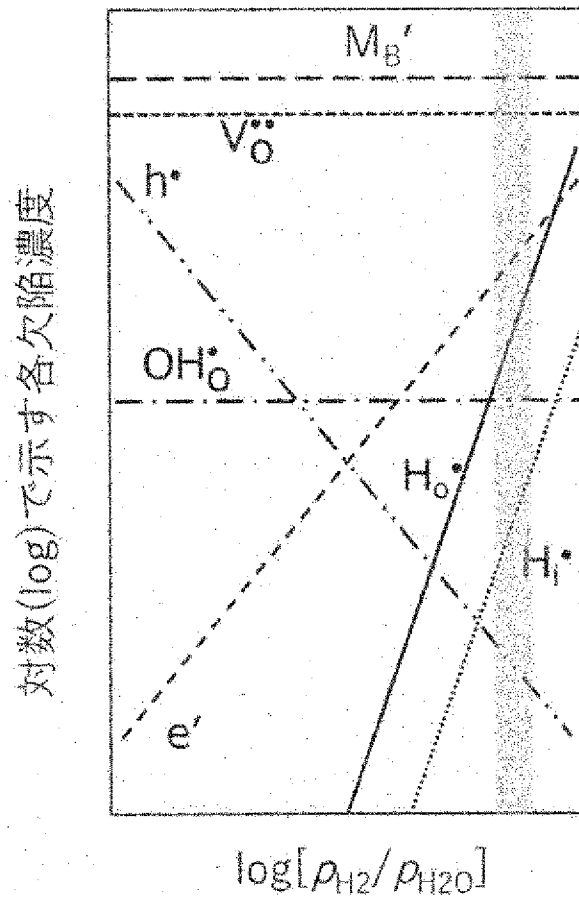
[図3A]



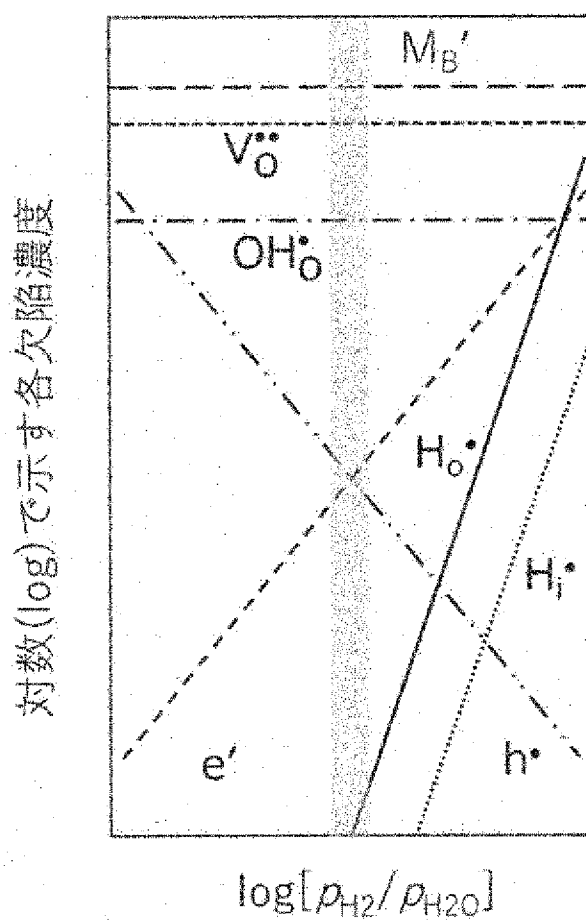
[図3B]



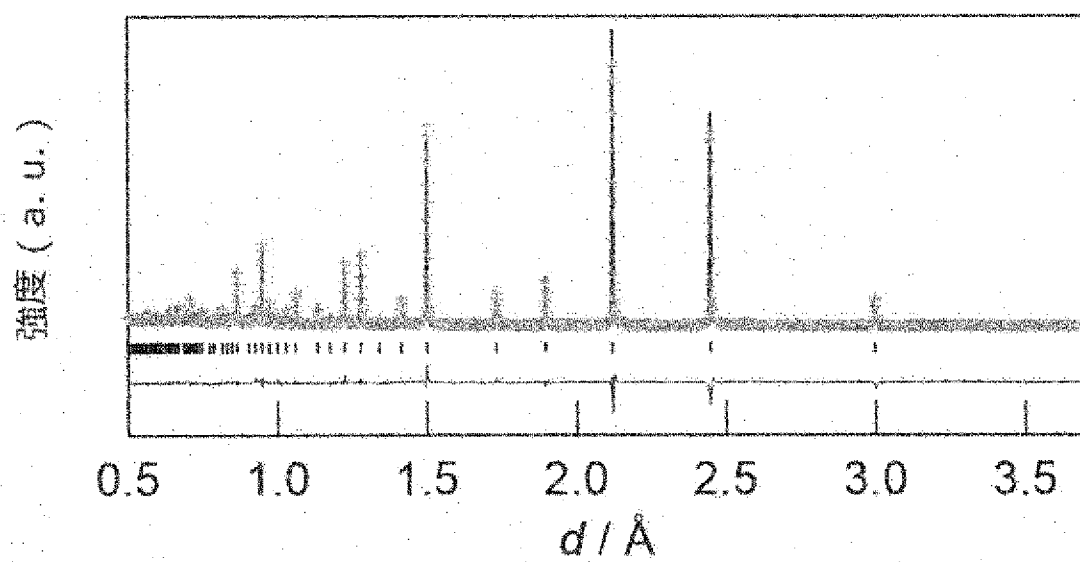
[図3C]



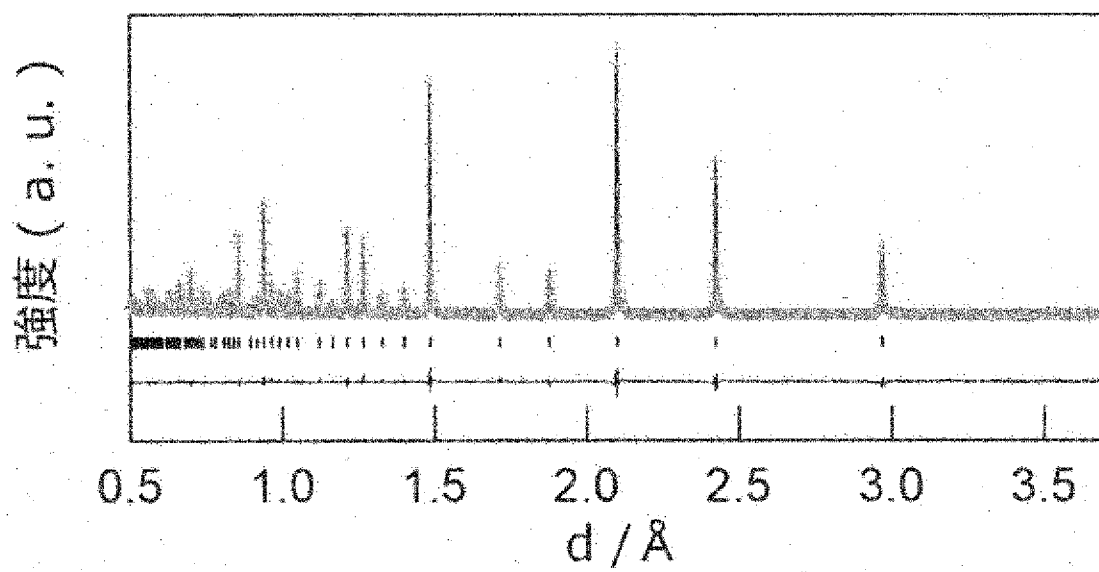
[図3D]



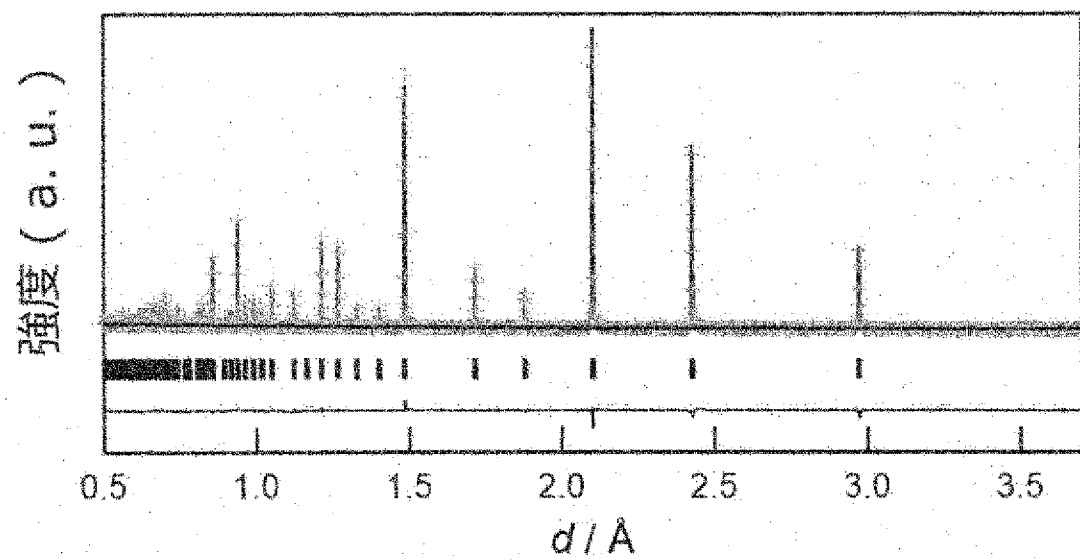
[図4A]



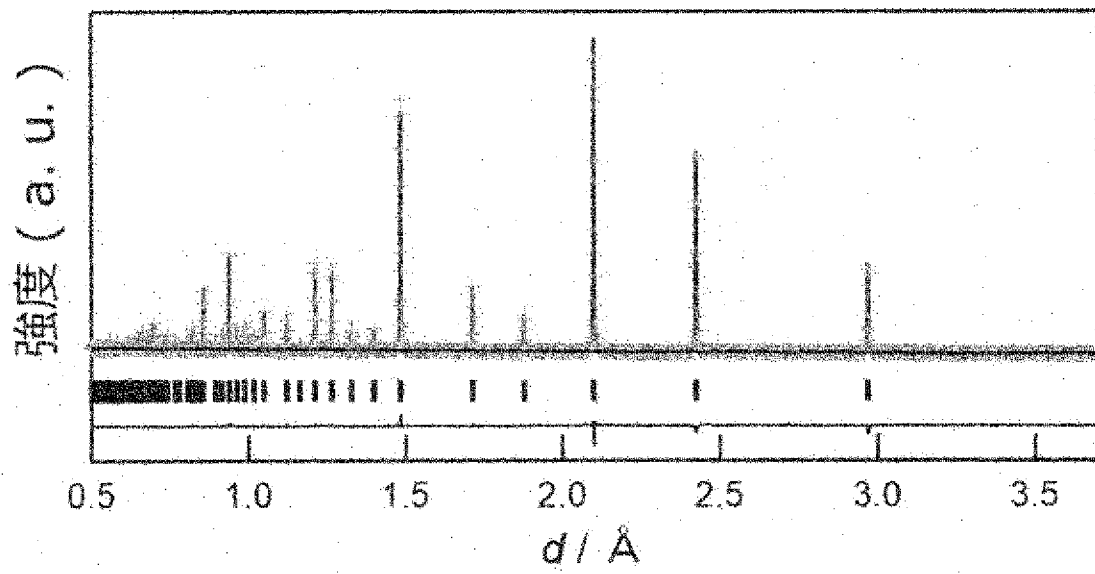
[図4B]



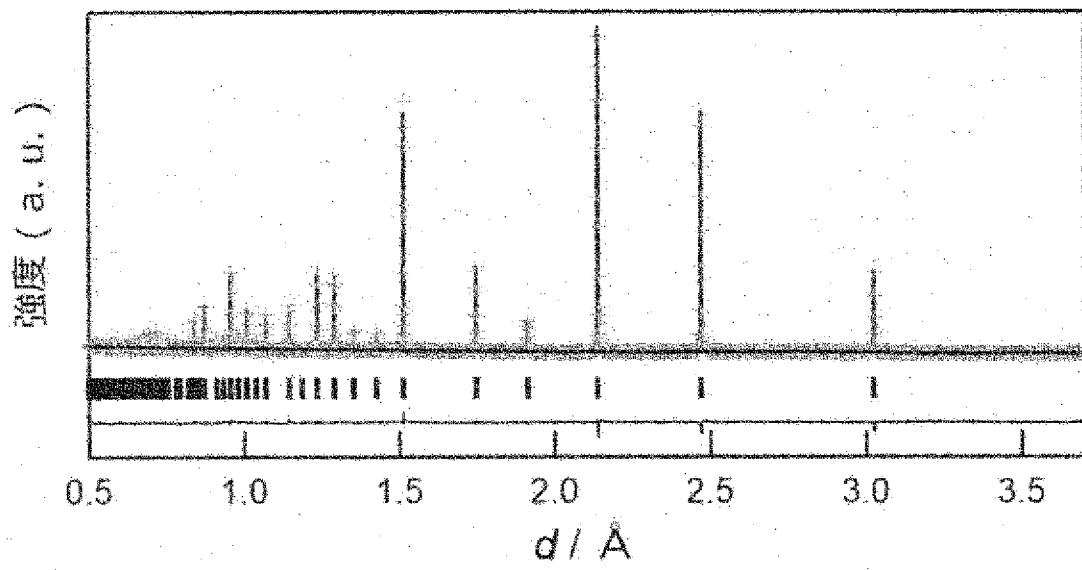
[図4C]



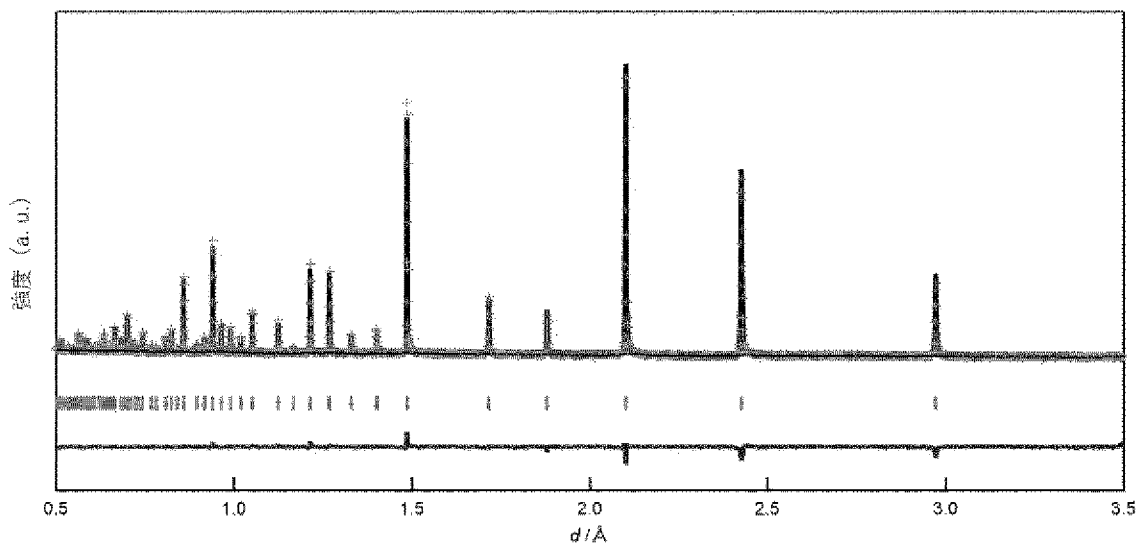
[図4D]



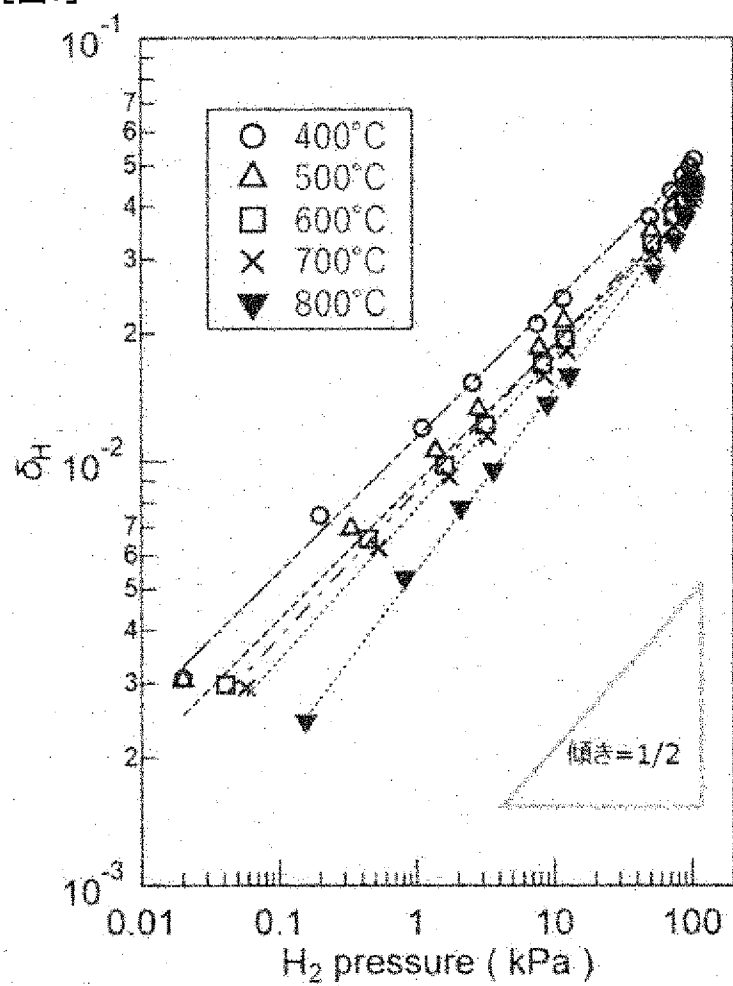
[図4E]



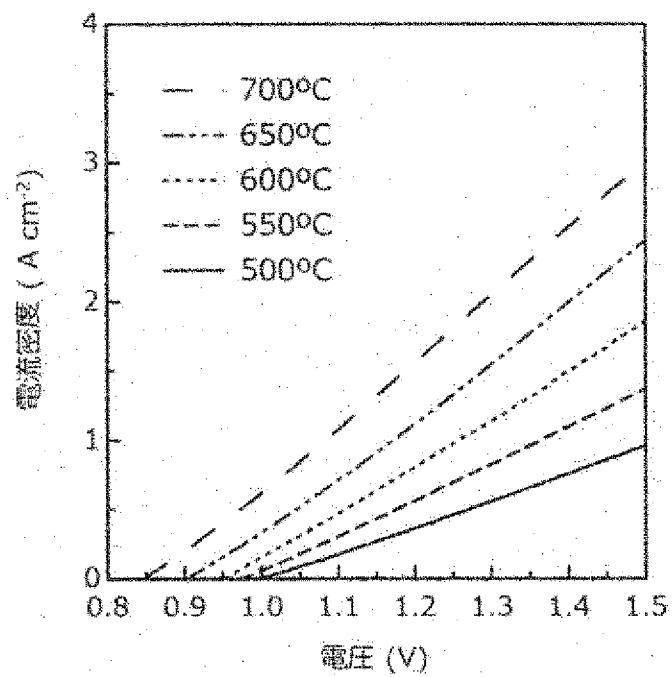
[図4F]



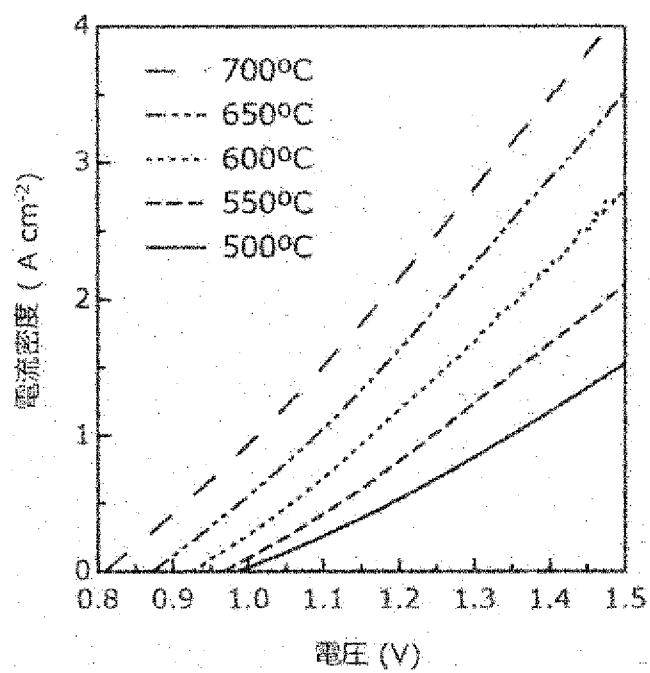
[図5]



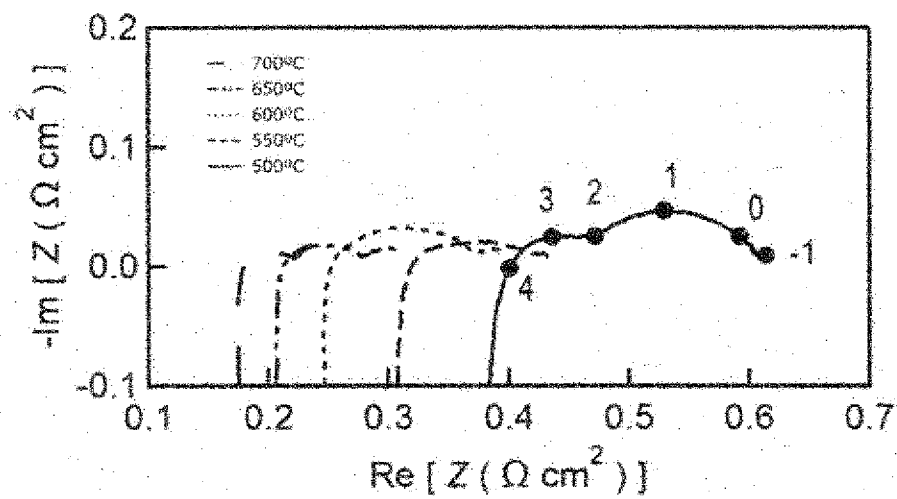
[図6A]



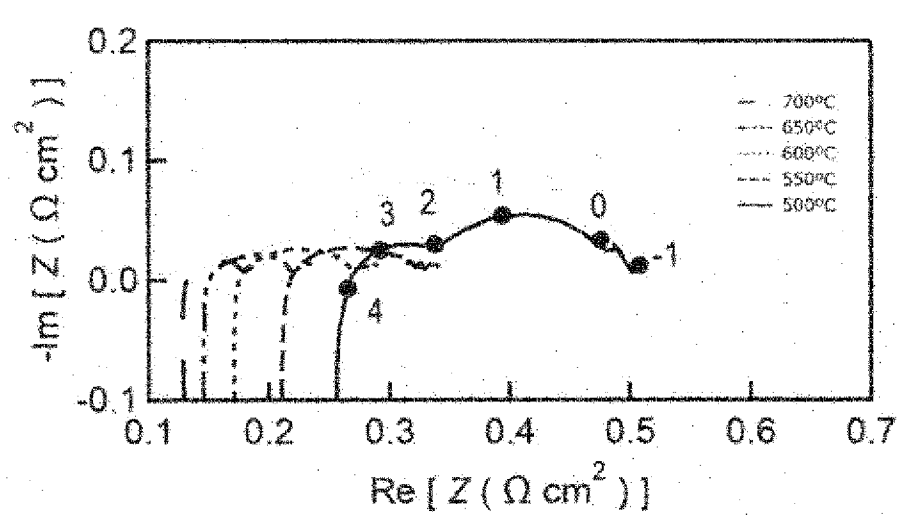
[図6B]



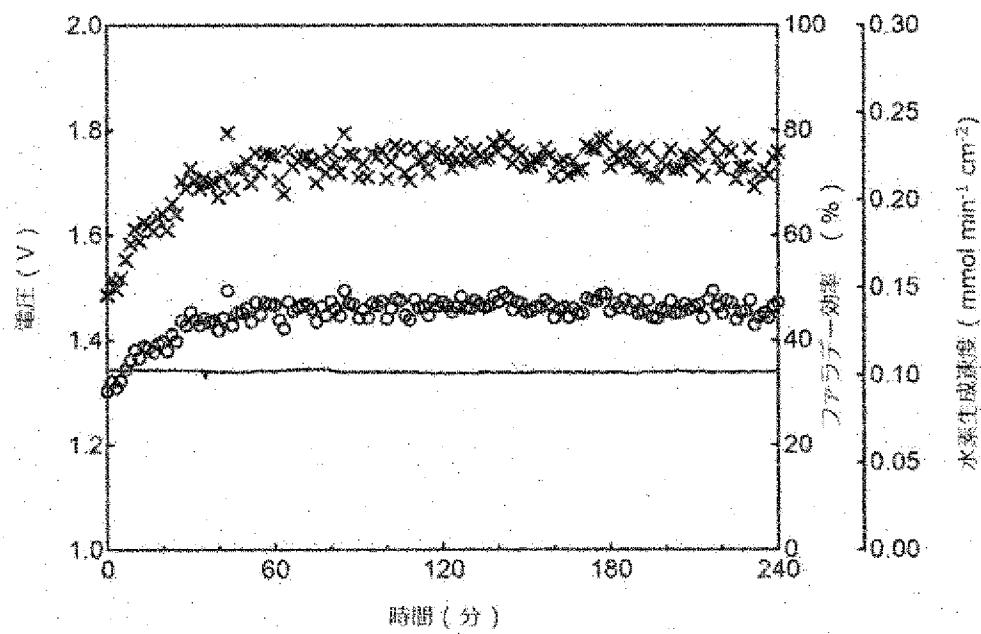
[図6C]



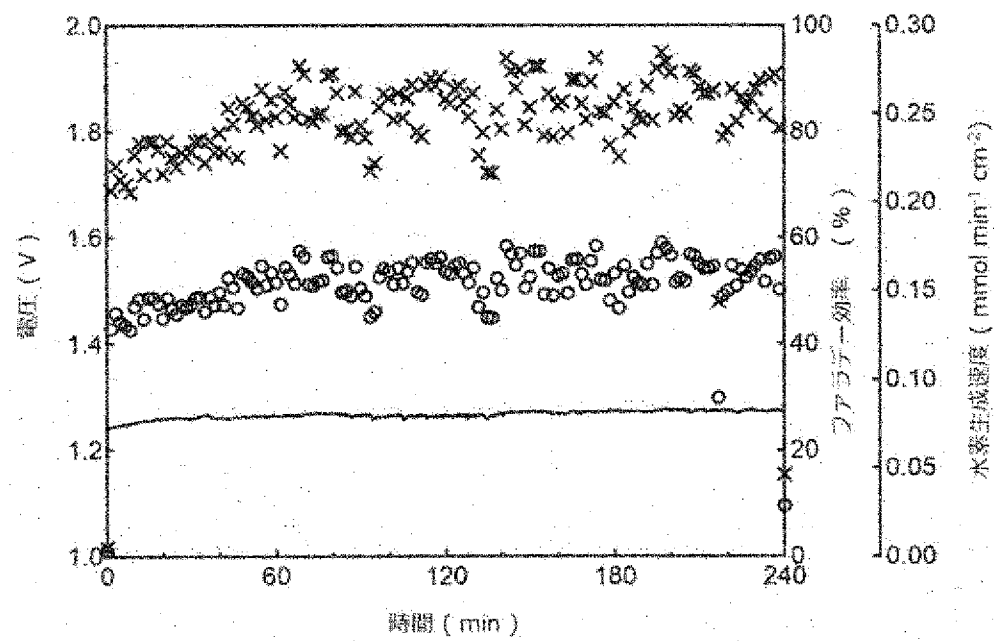
[図6D]



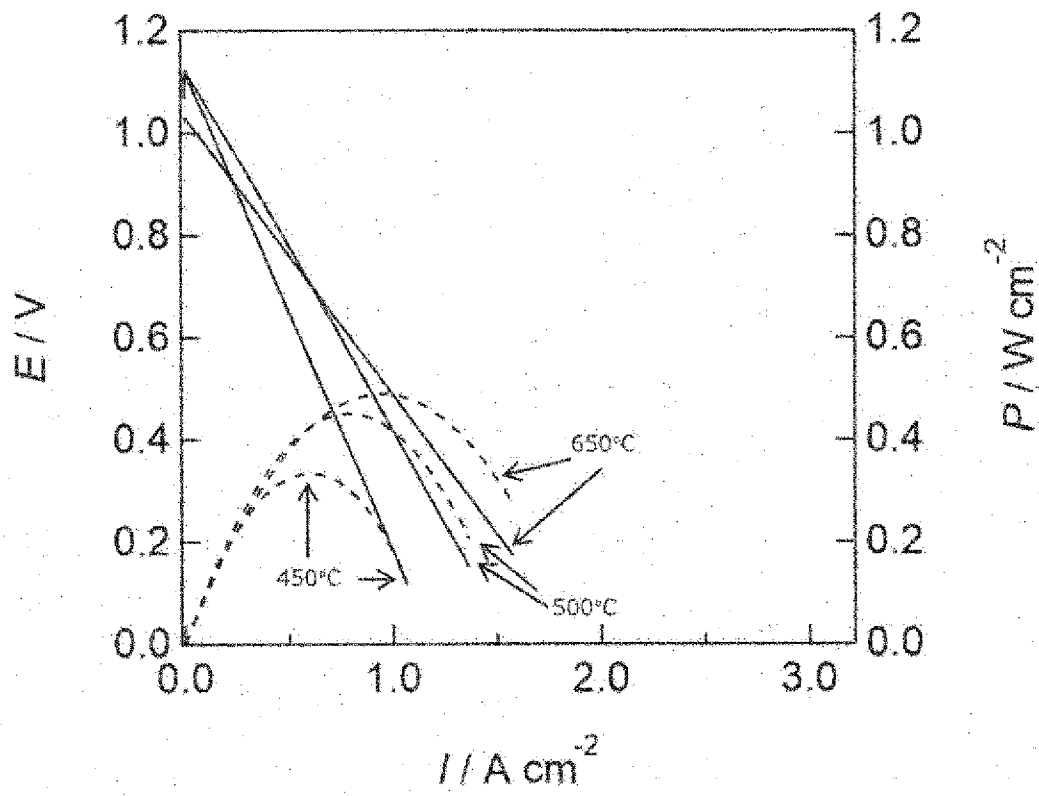
[図7A]



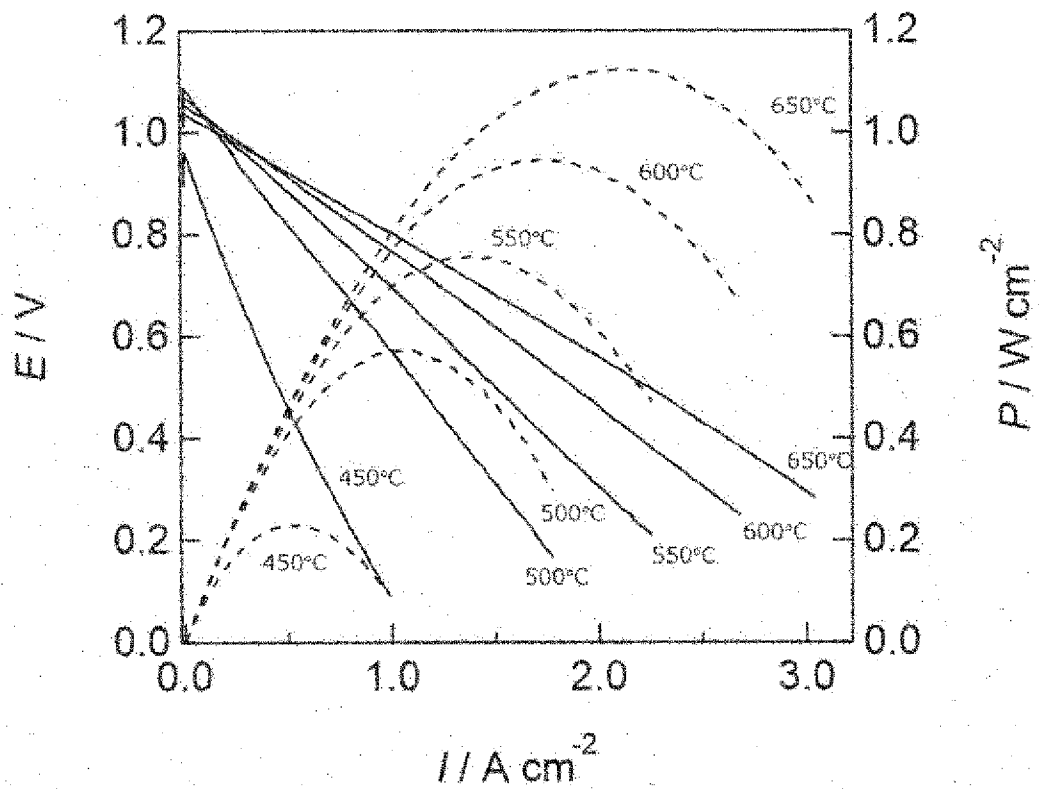
[図7B]



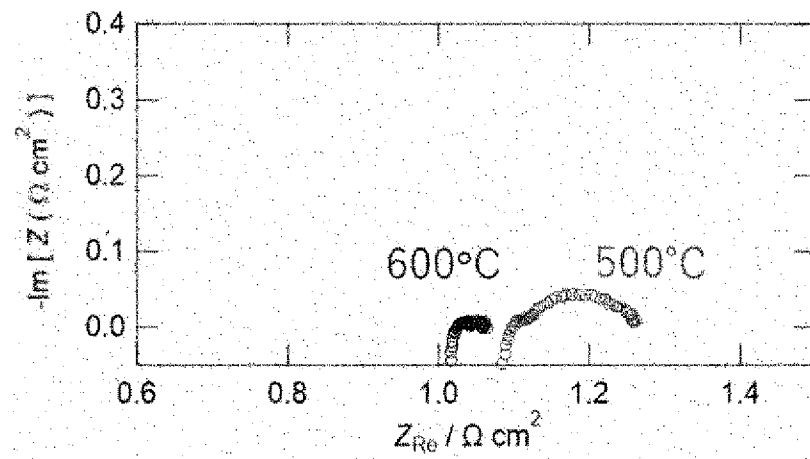
[図8A]



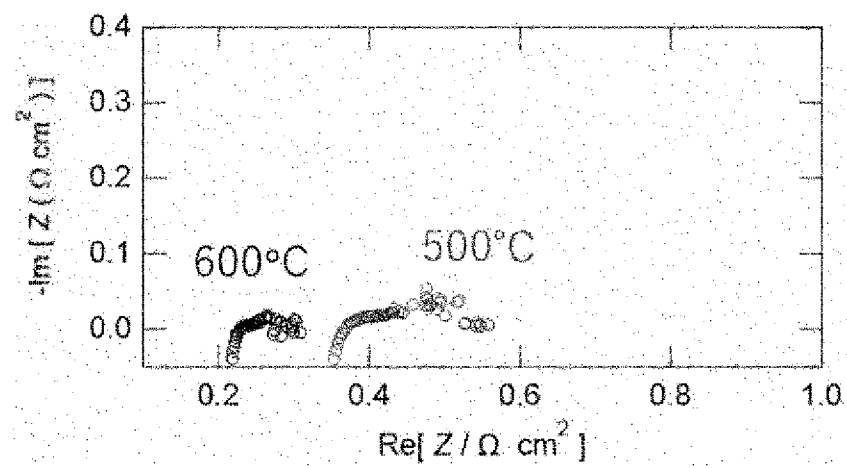
[図8B]



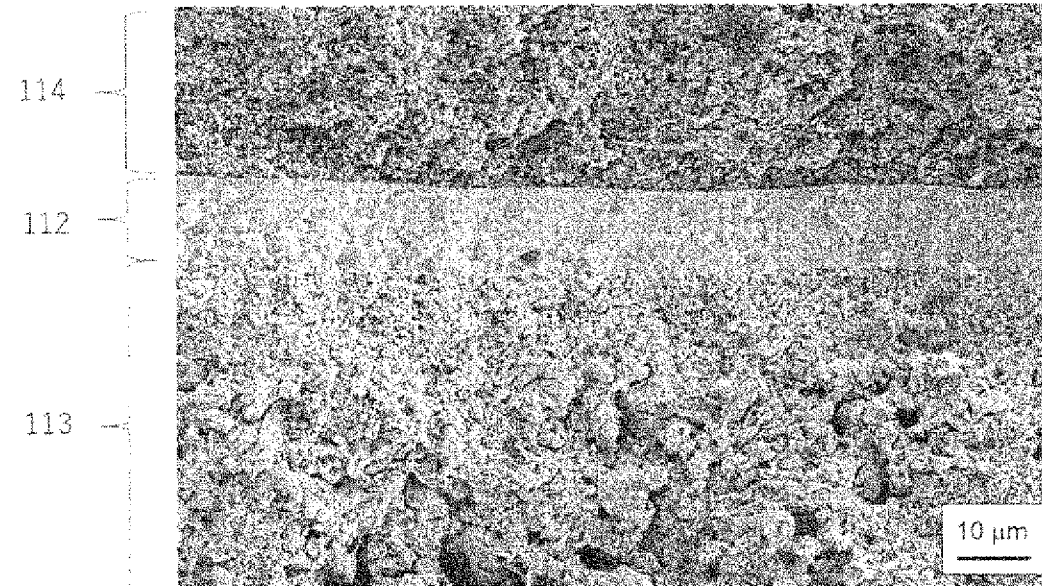
[図8C]



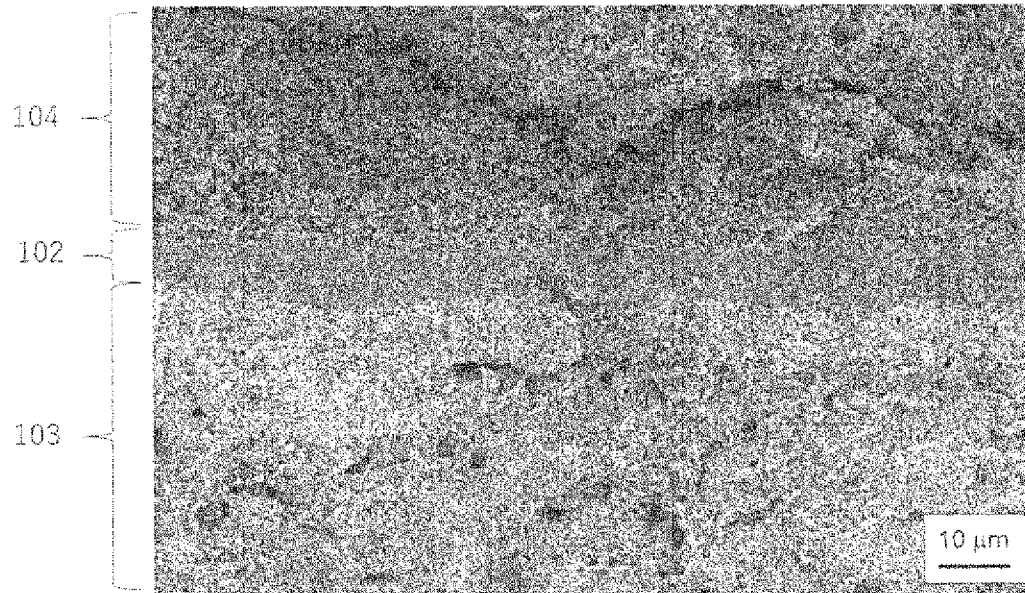
[図8D]



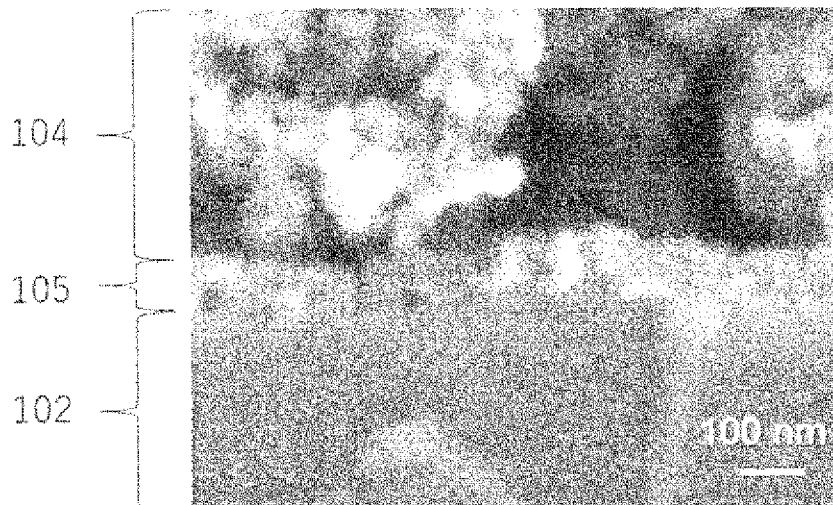
[図9A]



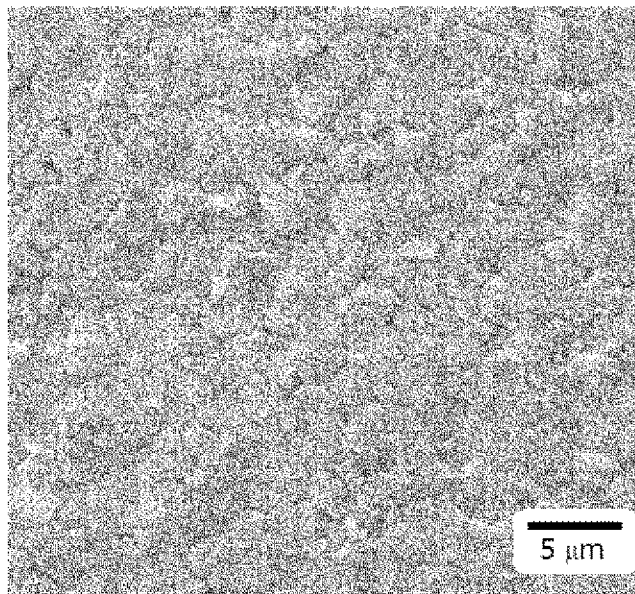
[図9B]



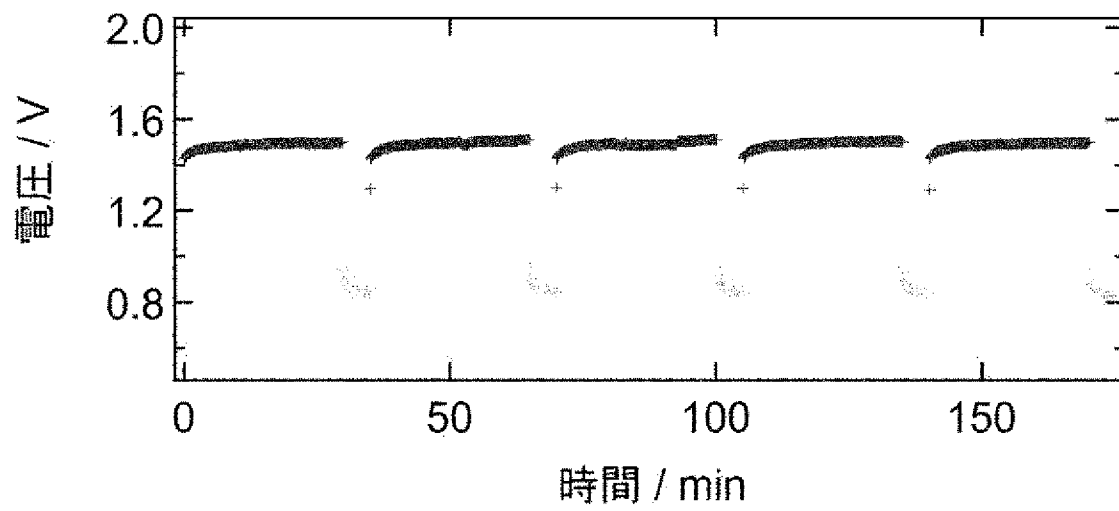
[図9C]



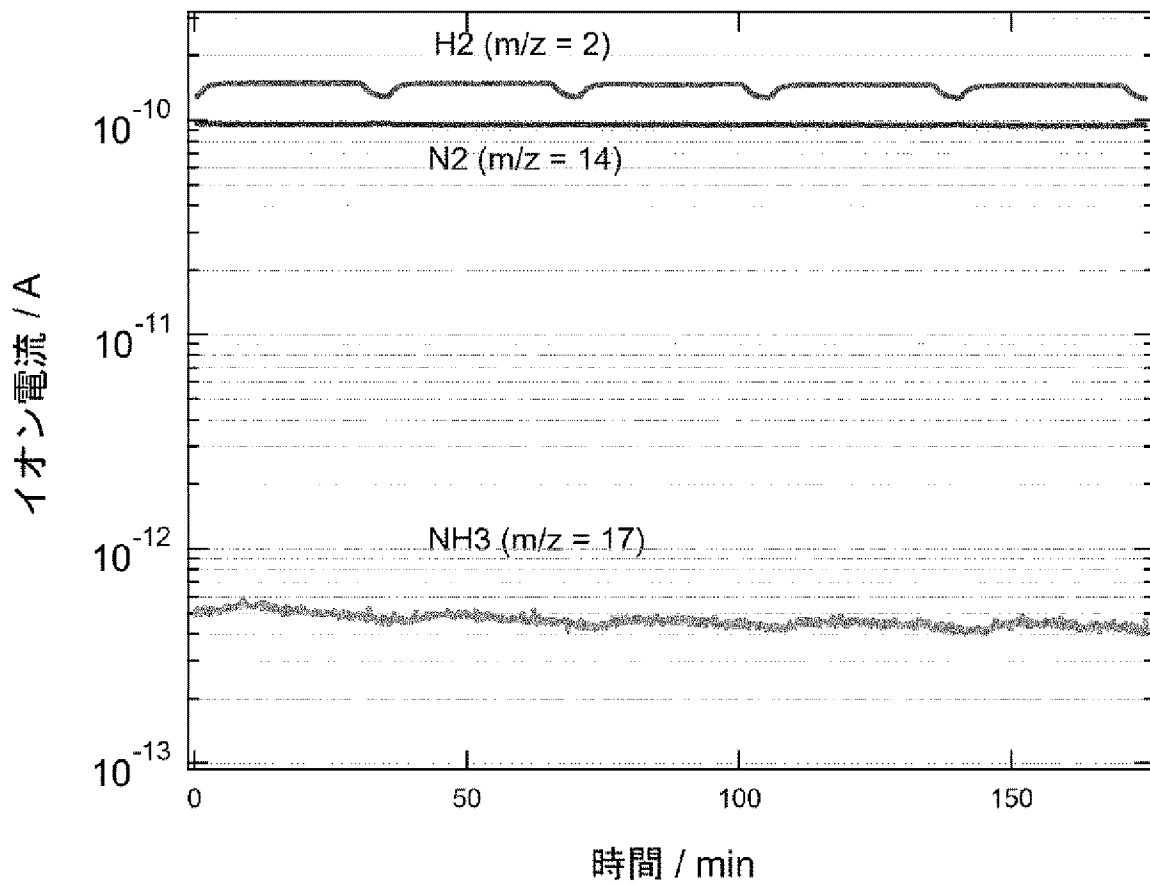
[図9D]



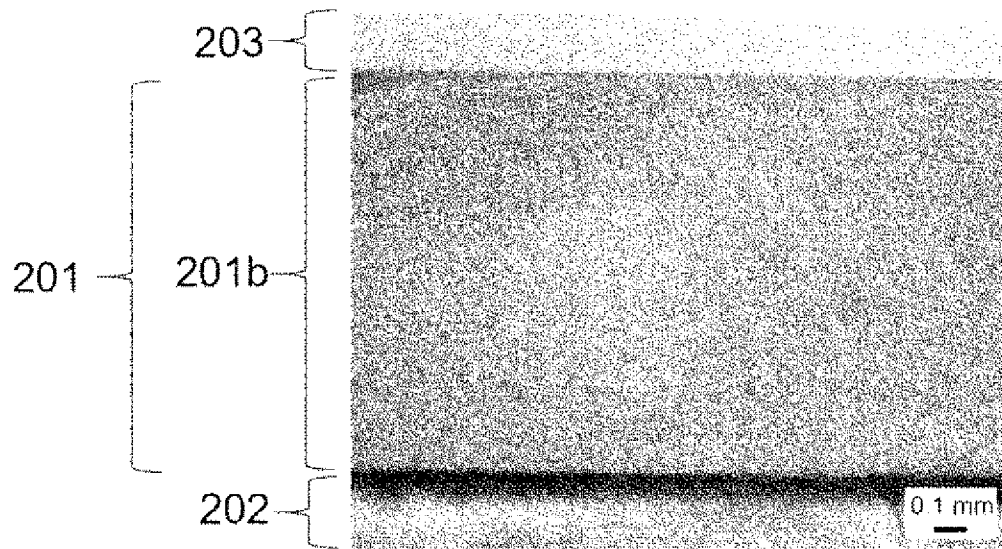
[図10A]



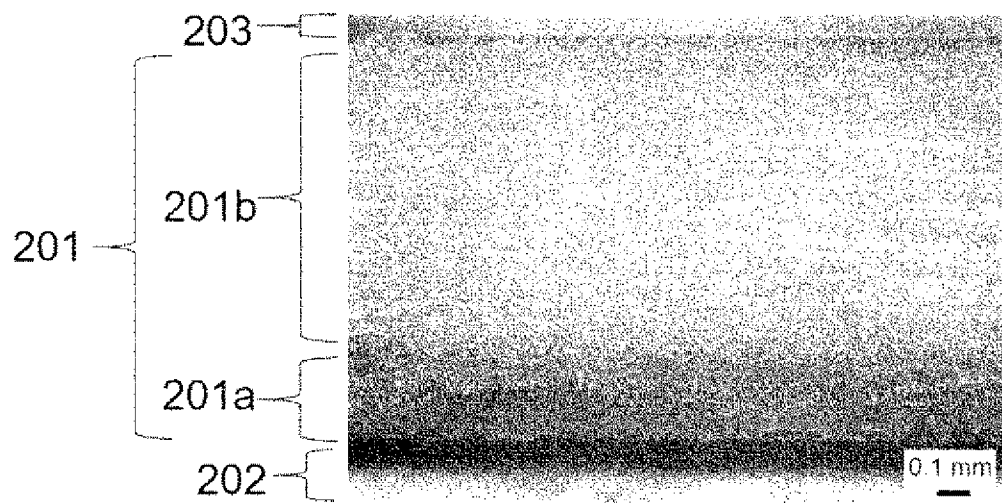
[図10B]



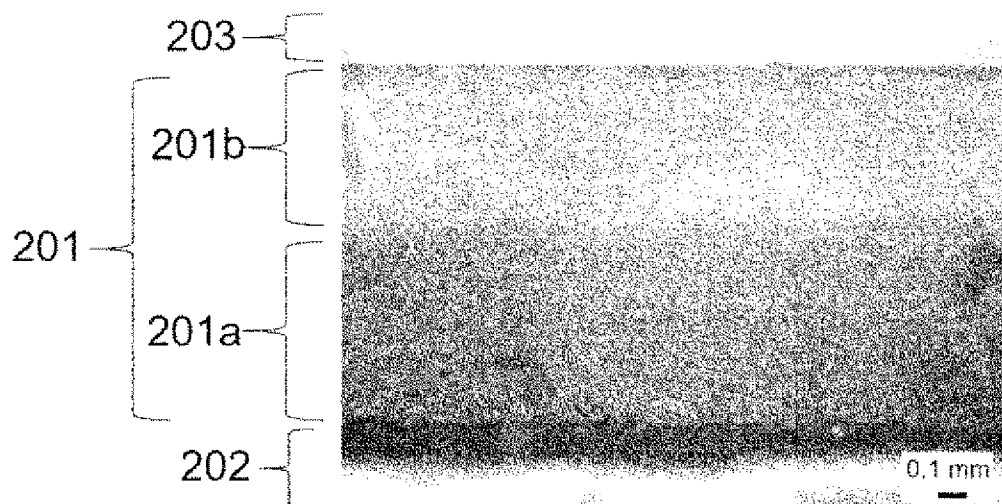
[図11A]



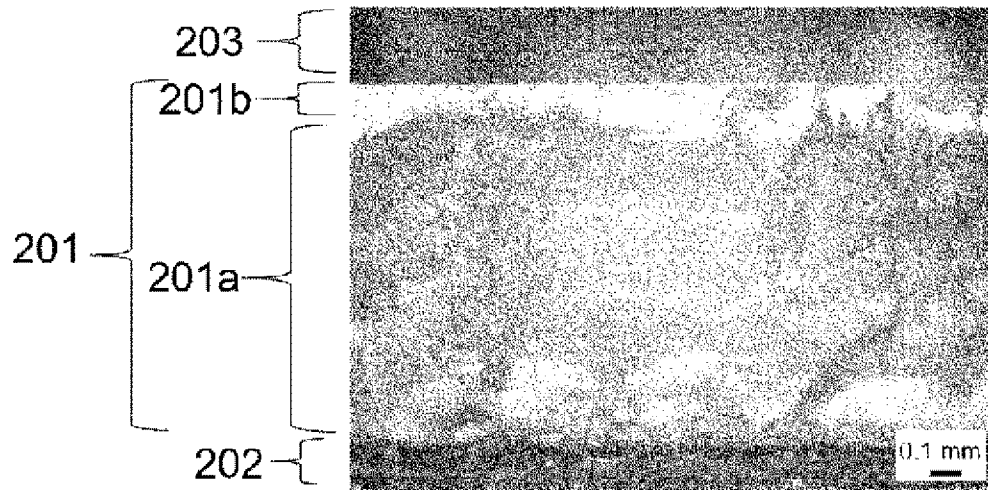
[図11B]



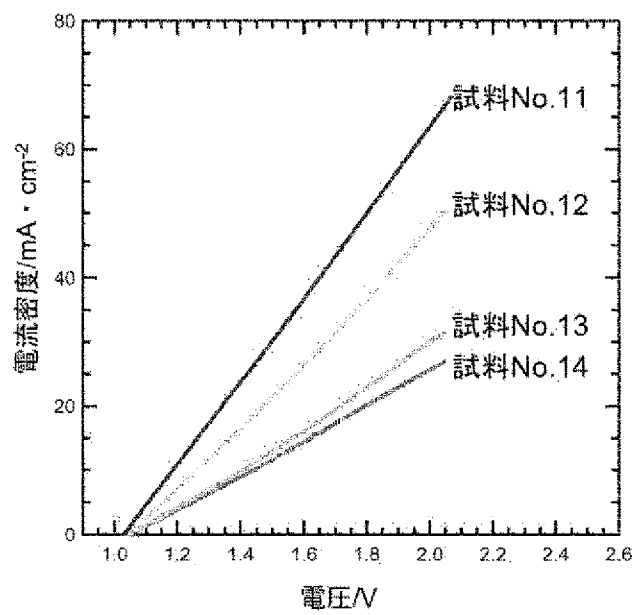
[図11C]



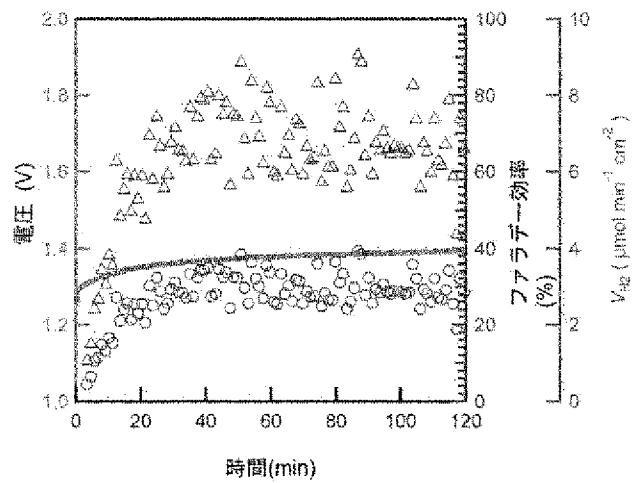
[図11D]



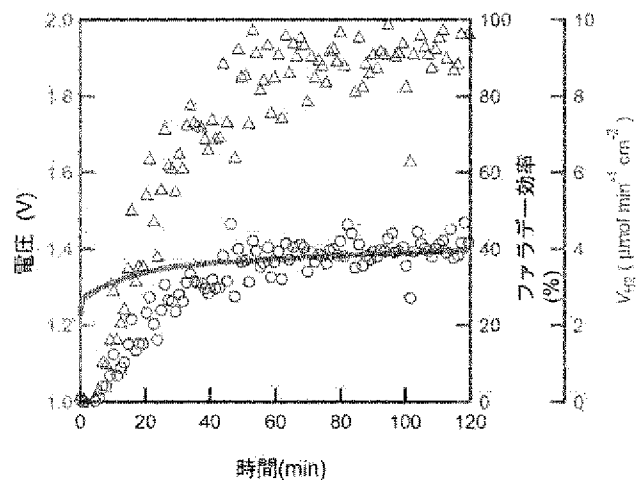
[図12]



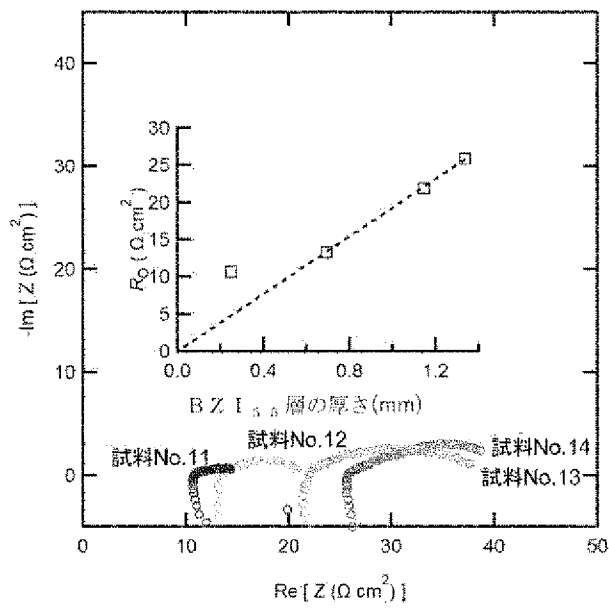
[図13A]



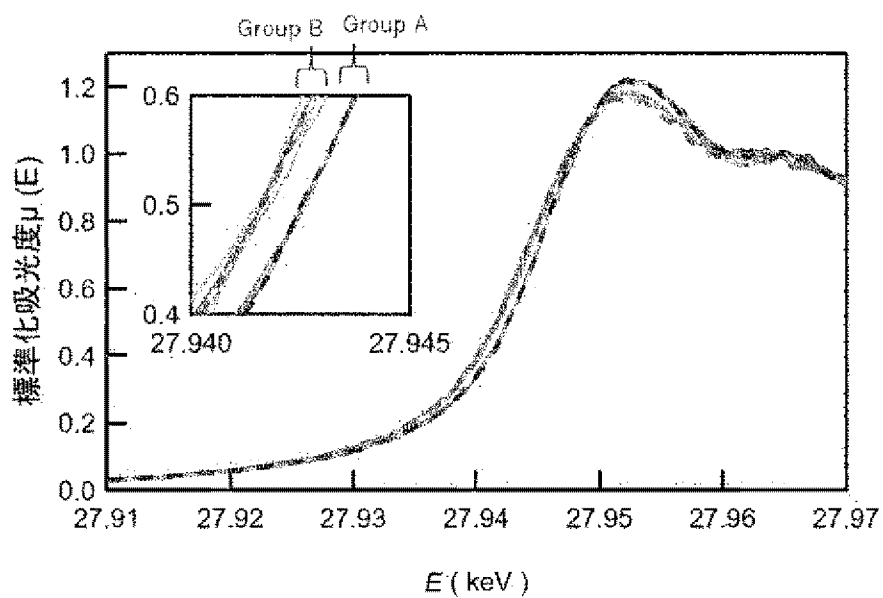
[図13B]



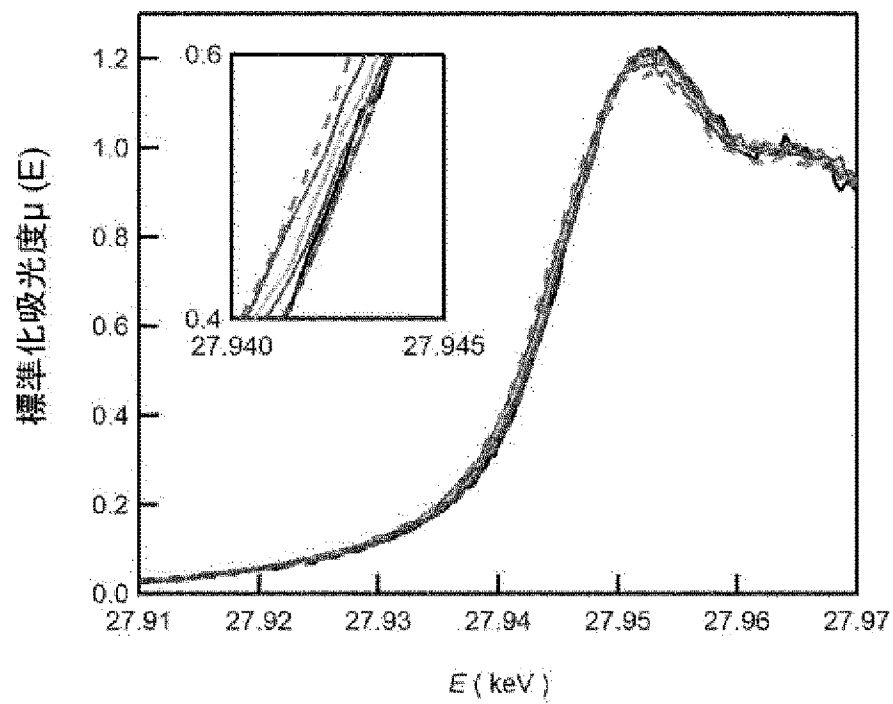
[図14]



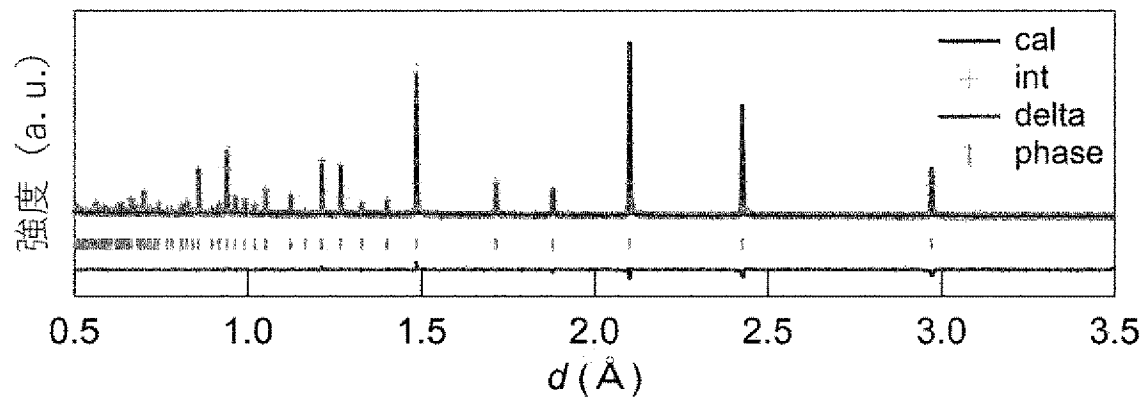
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25B 13/07</i> (2021.01)i; <i>C01G 25/02</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/50</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/488</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/042</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/00</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/23</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/04</i> (2021.01)i; <i>H01M 8/12</i> (2016.01)i; <i>H01M 8/1246</i> (2016.01)i FI: C25B13/07; C01G25/02; C04B35/488; C04B35/50; H01M8/12 101; H01M8/1246; C25B9/00 A; C25B13/04 301; C25B9/23; C25B1/042 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) C25B13/07; C01G25/02; C04B35/50; C04B35/488; C25B1/042; C25B9/00; C25B9/23; C25B13/04; H01M8/12; H01M8/1246 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/107194 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 06 June 2019 (2019-06-06) claims, paragraphs [0014]-[0028], [0064]-[0071]	1-8
Y	WO 2022/191111 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) 15 September 2022 (2022-09-15) claims, paragraphs [0068]-[0112], [0158]-[0162], fig. 14	1-8
Y	TORIUMI, Hajime et al. Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity. CHEMISTRY OF MATERIALS. 15 August 2022, vol. 34, no. 16, pp. 7389-7401 p. 7389, left column, lines 1-3, p. 7390, left column, lines 5-20	3-8
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 07 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
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/JP2024/010102

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019/107194	A1	06 June 2019	US	2021/0005916	A1	
				claims, paragraphs [0033]- [0056], [0092]-[0106]			
				EP	3719815	A1	
				CN	111418027	A	
WO	2022/191111	A1	15 September 2022	US	2023/0227324	A1	
				claims, paragraphs [0199]- [0250], [0284]-[0288], fig. 14			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C25B 13/07(2021.01)i; C01G 25/02(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/488(2006.01)i;
C25B 1/042(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i;
H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1246(2016.01)i
FI: C25B13/07; C01G25/02; C04B35/488; C04B35/50; H01M8/12 101; H01M8/1246; C25B9/00 A; C25B13/04 301;
C25B9/23; C25B1/042

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））

C25B13/07; C01G25/02; C04B35/50; C04B35/488; C25B1/042; C25B9/00; C25B9/23; C25B13/04; H01M8/12;
H01M8/1246

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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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）

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
Y	WO 2019/107194 A1（国立大学法人京都大学）06.06.2019（2019-06-06） 請求の範囲，段落[0014]-[0028]，[0064]-[0071]	1-8
Y	WO 2022/191111 A1（国立大学法人北海道大学）15.09.2022（2022-09-15） 請求の範囲，段落[0068]-[0112]，[0158]-[0162]，図14	1-8
Y	TORIUMI, Hajime, et al., "Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity", CHEMISTRY OF MATERIALS, 2022.08.15, Vol. 34, No. 16, pp. 7389-7401 7389頁左欄第1行-第3行，7390頁左欄第5行-第20行	3-8

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"I" 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
07.05.2024

国際調査報告の発送日
21.05.2024

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）

萩原 周治 4E 9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/010102

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/107194	A1	06.06.2019	US 2021/0005916 A1 claims, 段落[0033]- [0056], [0092]-[0106] EP 3719815 A1 CN 111418027 A	
WO	2022/191111	A1	15.09.2022	US 2023/0227324 A1 claims, 段落[0199]- [0250], [0284]-[0288], Figure 14	