

(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)



(10) 国際公開番号
WO 2017/033862 A1

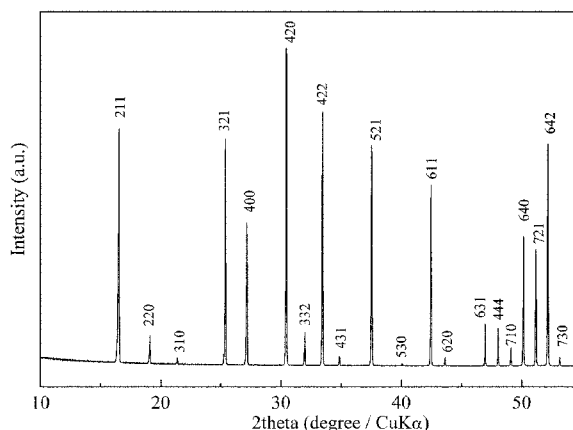
- (51) 国際特許分類:
C01G 25/00 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074243
- (22) 国際出願日: 2016年8月19日(19.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-164093 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(HAMAOKA 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), ユーロアジア (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),

[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

[図3]



(57) Abstract: Provided is a complex oxide that exhibits suitable proton conductivity, has a high hydrogen content, and contains almost no impurity phase. The complex oxide is represented by chemical formula $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (M represents Zr and/or Hf, $3.2 < x \leq 7$), and is a monophase of a garnet-type structure belonging to the cubic crystal system. The method for producing this complex oxide involves an exchange step in which a starting-material complex oxide represented by chemical formula $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (M represents Zr and/or Hf, $0 \leq x \leq 3.2$) contacts a compound having a hydroxy group or a carboxyl group, and at least some of the lithium in the starting-material complex oxide is exchanged for hydrogen from the compound having the hydroxy or carboxyl group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/033862 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素含有量が多く、不純物相をほとんど含まず、かつプロトン伝導性に適した複合酸化物を提供する。複合酸化物は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$) 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。この複合酸化物の製造方法は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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を、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と交換する交換工程を有する。

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、 $\text{Li}_{1.7}\text{H}_{5.05}\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ が知られている（非特許文献1）。 $\text{Li}_{1.7}\text{H}_{5.05}\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ は、良好なリチウム伝導性の $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ を水洗し、真空乾燥させ、 150°C でのアニール処理を繰り返すことによって作製される。

[0003] しかしながら、 $\text{Li}_{1.7}\text{H}_{5.05}\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ 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。また、非特許文献2には、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ 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%と少なかった。

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、ガーネット型リチウムイオン伝導体酸化物を、80℃以上のアルコール中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 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ （MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$ ）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などをとる。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で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 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ （MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$ ）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定電解質を有する。
- [0008] 本発明の複合酸化物の製造方法は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ （MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$ ）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の製造方法であって、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ （MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$ ）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を、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と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で得られた複合酸化物 $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ （ $3.2 < x \leq 6.6$ ）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 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) について、空間群 $I-43d$ で指数付けした粉末X線回折チャート。

[図4A]実施例1の保持時間24時間で得られた $\text{Li}_{1.37}\text{H}_{5.63}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図4B]実施例1の保持時間48時間で得られた $\text{Li}_{1.49}\text{H}_{5.51}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図4C]実施例1の保持時間120時間で得られた $\text{Li}_{1.36}\text{H}_{5.64}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図5]実施例1の保持時間120時間で得られた $\text{Li}_{1.36}\text{H}_{5.64}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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6A]実施例2で得られた原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図6B]実施例2で無水エタノールを用いて得られた複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の粉末X線回折チャート。

[図6C]実施例2で1-ヘキサノールを用いて得られた複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の粉末X線回折チャート。

[図6D]実施例2で2-プロパノールを用いて得られた複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の粉末X線回折チャート。

[図7]実施例3で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{5.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶の結晶構造の原子配列を示す図。

[図8]実施例1の保持時間120時間で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{1.36}\text{H}_{5.64}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折データについて、実施例3で得られた $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{5.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶の原子座標を初期値としてリートベルト解析を行って得られたフィッティングを示す粉末X線回折チャート。

[図9]実施例4で得られた原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図10]実施例4で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{1.93}\text{H}_{5.07}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の粉末

X線回折チャート。

[図11]実施例4で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{1.93}\text{H}_{5.07}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図12]実施例5で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{0.05}\text{H}_{6.95}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図13]実施例5で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{0.05}\text{H}_{6.95}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図14]実施例6で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の粉末X線回折チャート。

[図15]実施例7で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{0.39}\text{H}_{6.61}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図16]実施例7で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{0.39}\text{H}_{6.61}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図17]実施例8で得られた複合酸化物 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図18]実施例8で得られた複合酸化物 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

[図19]比較例2で得られた分解生成物の水酸化ランタンを含む複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の粉末X線回折チャート。

[図20]比較例2の交換温度 120°C で得られた複合酸化物 $\text{Li}_{1.50}\text{H}_{5.50}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱重量変化を示すグラフ。

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複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$) 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で、立方晶系の空間群が $I-43d$ となることで、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で確認可能である。すなわち、これらのピークは空間群 $Ia-3d$ では消滅則から原理的に観測されない。また、公知の合成方法では、電解質材料として使用する際に問題となる水酸化ランタンが析出してしまう欠点があったのに対して、アルコール系の溶媒を使うことで、単一相のプロトン伝導体が製造できることを見出した。なお、 $Ia-3d$ の空間群を有する複合酸化物であっても、水素含有量が多ければ、プロトン伝導に適する。

[0013] 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「 \sim 」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。

[0014] 本発明の第一の実施形態に係る複合酸化物は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (M は Zr および/または Hf 、 $3.2 < x \leq 6.6$) 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。第一実施形態の複合酸化物は、立方晶系の格子定数 a が、 $13.07 \text{ \AA} < a < 13.11 \text{ \AA}$ を満たしている。第一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。

[0015] 本発明の第二の実施形態に係る複合酸化物は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (M は Zr および/または Hf 、 $6.6 < x \leq 7$) 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。第二実施形態の複合酸化物は、立方晶系の格子定数 a が、 $13.07 \text{ \AA} < a < 13.11 \text{ \AA}$ を満たしている。第二実施形態の複合酸化物は、結晶構造が $Ia-3d$ の空間群である。

[0016] 本発明の実施形態に係るプロトン伝導体は、各実施形態の複合酸化物を含有する。本発明の実施形態に係る燃料電池は、燃料極と、空気極と、本実施

形態のプロトン伝導体を含有する固定電解質を有する。本発明の実施形態に係る複合酸化物の製造方法は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$) 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の製造方法である。本実施形態の複合酸化物の製造方法は、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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を、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] アルコールを用いて、交換温度 $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で交換工程を行えば、結晶構造が $I-43d$ の空間群である複合酸化物 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 6.6$) が得られる。また、酸性水溶液を用いて、交換温度 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ で交換工程を行えば、結晶構造が $Ia-3d$ の空間群である複合酸化物 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $6.6 < x \leq 7$) が得られる。

[0018] 原料複合酸化物は、リチウム原料、ランタン原料、ならびにジルコニウム原料および/またはハフニウム原料を、化学式 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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。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。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。ハフニウム原料は、金属ハフニウムおよびハフニウム化合物の少なくとも一方である。

[0019] リチウム、ランタン、ジルコニウム、およびハフニウムの2種類以上を含む化合物を、 $Li_7La_3M_2O_{12}$ (MはZrおよび/またはHf) 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、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび／またはHf) を合成してもよい。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 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 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等が挙げられる。これらの中でも、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 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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。また、ランタンジルコニウム化合物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等が挙げられる。

[0021] 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、ランタン原料、ならびにジルコニウム原料および／またはハフニウム原料を含む混合物を調製する。各原料の混合割合は、化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび／またはHf、 $0\leq x\leq 3.2$)の化学組成となるように混合することが好ましい。また、混合方法は、各原料を均一に混合できる限り特に限定されず、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。

[0022] 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、最高温度として $900^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $950^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、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。

[0023] 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 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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碎し、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、粉碎の程度は、焼成温度などに応じて適宜調節すればよい。

[0024] こうして得られた原料複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$) 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、副生成物である水酸化ランタンの析出を抑制でき、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、水素交換反応が確実に進行して、水素含有量を最大限にできる。

[0025] ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物が酸性水溶液に含有されているか、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物がアルコールであることが好ましい。アルコールは、第一級アルコールが好ましい。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。中でも沸点が低いメタノール、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、カルボン酸が好ましく、例えば安息香酸、フタル酸、酢酸、ギ酸などが挙げられる。

[0026] 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、220℃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」または「保持時間」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。

[0027] 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。

[0028] 本発明の実施形態に係る燃料電池は、 $Li_{7-x}H_xLa_3M_2O_{12}$ （MはZrおよび／またはHf、 $3.2 < x \leq 7$ ）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、熔融塩形燃料電池、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。

- [0029] 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 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ （MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$ ）を含有するプロトン伝導体を含んでいる。
- [0030] 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。
- [0031] 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 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Y})\text{O}_3$ 、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。
- [0032] 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)CoO₃、(La, Sr)MnO₃、(La, Sr)CoO₃、(La, Sr)(Fe, Co)O₃、(La, Sr)(Fe, Co, Ni)O₃などの酸化物が挙げられる。これらの中でも(La, Sr)(Fe, Co)O₃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

[0033] 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。

[0034] [実施例1]

(複合酸化物Li_{7-x}H_xLa₃Zr₂O₁₂ (3.2 < x ≤ 6.6) の合成)

原料複合酸化物Li₇La₃Zr₂O₁₂ (高純度化学研究所製) 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10時間、24時間、48時間、120時間、および240時間保持した。その後冷却し、エタノールで洗浄して粉体試料のみを取り出した。そして、空气中60℃で乾燥させて各複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0035] 粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により、得られた各複合酸化物の結晶構造を調べた。保持時間が24時間、48時間、120時間、および240時間の複合酸化物は、いずれも良好な結晶性を有し、立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明らかとなった。一方、保持時間が10時間の複合酸化物は、立方晶のピークの裾野位置に、原料複合酸化物の正方晶に由来するピークが残存していた。保持時間が10時間、24時間、48時間、および120時間の各複合酸化物の粉末X線回折チャートを図2に示す。

[0036] また、保持時間24時間、48時間、120時間、および240時間の各

複合酸化物について、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 a の精密化を行ったところ、下記の表 1 に示す値となった。本実施例で得られた保持時間 24 時間、48 時間、120 時間、および 240 時間の各複合酸化物は、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。

[0037] [表1]

保持時間	a (Å)	V (Å ³)
24h	13.1057(1)	2251.04(7)
48h	13.1062(1)	2251.31(7)
120h	13.1060(1)	2251.17(7)
240h	13.1035(1)	2249.90(7)

[0038] また、図 2 に示すように、 22° 、 40° 、 49° 、 53° 付近で、ガーネット型でよく観測される $1a-3d$ 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 $1-43d$ 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。保持時間 120 時間の複合酸化物について、指数付けした粉末 X 線回折チャートを図 3 に示す。

[0039] また、保持時間 10 時間、24 時間、48 時間、120 時間、および 240 時間の各複合酸化物について、ICP 発光分析装置（日立製、P-4010 形）を用いて、リチウム量、ランタン量、およびジルコニウム量の定量分析を行った。その結果を表 2 に示す。リチウムが水素と交換した仮定により、各複合酸化物が $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) であることが明らかとなった。

[0040]

[表2]

保持時間	化学組成 (Laのモル比を3に固定)			
	Li	H	La	Zr
10h	2.65	4.35	3	1.96
24h	1.71	5.29	3	1.99
48h	1.59	5.41	3	2.00
120h	1.60	5.40	3	2.01
240h	1.75	5.25	3	2.08

[0041] つぎに、示差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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、温度範囲 $20^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で、保持時間 24 時間、48 時間、および 120 時間の各複合酸化物の熱分析を行った。この熱重量（TG）曲線を図 4 A から図 4 C に示す。保持時間 24 時間、保持時間 48 時間、および保持時間 120 時間の各複合酸化物の 20°C から 800°C までの重量減少は、それぞれ $6.28\text{ wt}\%$ 、 $6.14\text{ wt}\%$ 、および $6.30\text{ wt}\%$ であった。

[0042] 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、保持時間 24 時間、48 時間、および 120 時間の各複合酸化物は、それぞれ $\text{Li}_{1.37}\text{H}_{5.63}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1.49}\text{H}_{5.51}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、および $\text{Li}_{1.36}\text{H}_{5.64}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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、化学分析結果とよく一致していた。

[0043] また、粉末試料を 60 MPa の圧力で $\Phi 10\text{ mm}$ 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 $\Phi 7\text{ mm}$ でスパッタリングしてブロッキング電極とした。周波数応答アナライザ（FRA）（ソーラートロン社製、1260 型）を用いて、周波数 $32\text{ MHz}\sim 100\text{ Hz}$ 、振幅電圧 100 mV の条件でこの固体電解質の導電率を測定した。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。

[0044] 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。測定温度250℃で、導電率 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ となり、原料複合酸化物のリチウムと交換され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。

[0045] [実施例2]

(原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶の合成)

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%)、および酸化ジルコニウム (ZrO_2 、レアメタリック製、純度99.99%)の各原料粉末を、物質質量比 (mol比) で $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} = 7.7 : 3 : 2$ となるように秤量した。これらをエタノール中にてメノウ製の乳鉢で混合し、乾燥させた後、ふた付きのアルミナるつぼ (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、空气中950℃で5時間加熱した。

[0046] その後、粉碎・混合を再度行い、空气中980℃で5時間再加熱して、原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 試料を得た。粉末X線回折装置 (リガク製、商品名RINT-2550V) により、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 (出発原料) は、良好な結晶性を有し、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6Aに示す。

[0047] (複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の合成)

上記で合成した原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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°C 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、空气中 60°C で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0048] また、無水エタノール 20 mL に代えて、1-ヘキサノール（和光純薬製、特級試薬）20 mL または 2-プロパノール（和光純薬製、特級試薬）20 mL を用い、上記と同様の方法で各複合酸化物の粉体試料を回収した。粉末 X 線回折装置（リガク製、商品名 RINT-2550V）により、得られた各複合酸化物の結晶構造を調べた。これらの複合酸化物は、いずれも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。これらの粉末 X 線回折チャートを、図 6 B（無水エタノール使用）、図 6 C（1-ヘキサノール使用）、および図 6 D（2-プロパノール使用）に示す。

[0049] 図 6 B から図 6 D に示すように、これら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 6 A）と比較すると、正方晶系のピーク分離が小さ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、これらの複合酸化物の結晶構造は $1a-3d$ ではなく、 $1-43d$ の空間群であることが確認できた。これより、原料複合酸化物のリチウムと、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して、プロトン伝導体に適する $1-43d$ の結晶構造を有する複合酸化物を合成する場合、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物がエタノールだけでなく、1-ヘキサノールまたは 2-プロパノールでもよいことが分かった。すなわち、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物であれば、種類を選ばないことが明らかとなった。一方、1-ヘキサノールを用いたときと 2-プロパノールを用いたときでは、1-ヘキサノールを用いたときの方が、プロトン交換がより進行しており、第一級アルコールを用いることがより好ましいことが明らかとなった。

[0050] [実施例 3]

（原料複合酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 単結晶の合成）

実施例 2 で合成した原料複合酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 多結晶粉末 1 g と

炭酸リチウム 1 g を秤量・湿式混合し、乾燥させた後、内容積 30 mL のふた付きの金ルツボに充填し、マッフル炉を用いて、空气中 1040°C で 96 時間加熱した。その後、12 時間かけて室温まで冷却し、生成物をよく水洗して、大きさ 30~100 μm 程度の多面体形状の原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶の試料を得た。単結晶 X 線回折装置（リガク製、商品名 AFC-7S）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、良好な単結晶性を有し、公知の正方晶系に属するガーネット型構造であることが確認された。

[0051] （複合酸化物 $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{5.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶の合成）

上記で合成した原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 単結晶 0.1 g と無水エタノール 20 mL を、内容積 100 mL 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°C で 186 時間保持した。その後冷却し、エタノールで洗浄して単結晶試料のみを取り出した。そして、空气中 60°C で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0052] 単結晶 X 線回折装置を用いて、この複合酸化物の結晶構造を調べた。この複合酸化物は、良好な単結晶性を有し、立方晶系、空間群 $I-43d$ に属するガーネット型構造であることが確認された。また、単結晶 X 線回折によって決定された立方晶系の格子定数 a は 13.075 (3) Å であった。さらに、収集した単結晶 X 線回折強度データを用いて単結晶 X 線構造解析を行った（プログラム：Xtal3.7 使用）。その結果、得られた複合酸化物は、公知のガーネット型の結晶構造とは異なる原子座標を有する新物質であることが明らかとなった。最終の R 値が 3.8% の精度で決定された複合酸化物の原子座標を表 3 に示す。なお、X 線散乱能が非常に弱いため、水素原子の原子位置は決定できないものの、リチウムの原子位置は正確に決定できた。この複合酸化物の結晶構造式は、 $\text{Li}_{1.5}\text{H}_{5.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であった。結晶構造図を図 7 に示す。

[0053]

[表3]

Atom	Site	x	y	z	U_{eq} (Å ²)	g
La1	24d	0.250	0.11872(4)	0	0.0114(2)	1
Zr1	16c	0.51221(4)	-0.01221(4)	0.01221(4)	0.0103(2)	1
Li1	12a	0	0.25	0.375	0.012(11)	1
O1	48e	0.4455(4)	0.1426(4)	0.0365(4)	0.015(2)	1
O2	48e	0.6531(3)	0.0231(3)	0.0607(3)	0.0098(17)	1

[0054] また、明らかになった原子座標を初期構造モデルとして、実施例1の保持時間120時間で得られた複合酸化物の粉末X線回折データについて、プログラムRIETAN-FPを使用して、リートベルト法による結晶構造解析を行った。その結果、最終のR値として、 $R_{wp} = 13.38\%$ 、 $R_e = 6.95\%$ と良好なフィッティングを示し、実施例1で得られた多結晶の複合酸化物の結晶構造は、本実施例で得られた単結晶の複合酸化物の結晶構造と同じであることが確認された。フィッティングしたパターンを図8に示す。

[0055] [実施例4]

(原料複合酸化物 $Li_7La_3Hf_2O_{12}$ の合成)

炭酸リチウム、酸化ランタン、および酸化ハフニウム (HfO_2 、レアメタリック製、純度99.99%)の各原料粉末を、物質質量比で $Li : La : Hf = 7.7 : 3 : 2$ となるように秤量した。これらをエタノール中にてメノウ製の乳鉢で混合し、乾燥後、ふた付きのアルミナるつばに充填し、マッフル炉を用いて、空气中950°Cで5時間加熱した。その後、粉碎・混合を行い、空气中980°Cで5時間再加熱して原料複合酸化物 $Li_7La_3Hf_2O_{12}$ を得た。粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab 3kW)により、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、良好な結晶性を有し、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9に示す。

[0056] (複合酸化物 $Li_{1.93}H_{5.07}La_3Hf_2O_{12}$ の合成)

原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に代えて、上記で合成した原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ を用いたことを除いて、無水エタノールを用いた実施例 2 と同様にして複合酸化物の粉体試料を回収した。粉末 X 線回折装置（リガク製、商品名 Smart Lab 3 kW）を用いて、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 10 に示す。図 10 に示すように、この複合酸化物のチャートは、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 $1a-3d$ ではなく、 $1-43d$ の空間群であることが確認できた。また、最小二乗法により算出した格子定数 a は $13.0772(1) \text{ \AA}$ であった。

[0057] 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 11 に示す。 20°C から 800°C までの重量減少は、 $4.64 \text{ wt}\%$ 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、この複合酸化物は、 $\text{Li}_{1.93}\text{H}_{5.07}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ と算出することができた。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。

[0058] [実施例 5]

（複合酸化物 $\text{Li}_{0.05}\text{H}_{6.95}\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ の合成）

実施例 4 の原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ 粉体 1 g と、イオン交換水 20 mL と、安息香酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 、和光純薬製、純度 99.5%) 粉末 2 g を、内容積 100 mL 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°C 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、空气中 60°C で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0059] 粉末 X 線回折装置（リガク製、商品名 Smart Lab 3 kW）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12に示す。図12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9)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、この複合酸化物のチャートで観察されたピークは、空間群 $1a-3d$ として帰属できることが確認できた。また、最小二乗法により算出した格子定数 a は、 $13.0710(2)$ Åであった。

[0060] 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13に示す。20°Cから800°Cまでの重量減少は6.43wt%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、 $Li_{0.05}H_{6.95}La_3Hf_2O_{12}$ 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ほとんどのリチウムが、水素に交換されたことが確認された。

[0061] [実施例6]

(複合酸化物 $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($3.2 < x \leq 6.6$) の還流合成)
原料複合酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (高純度化学研究所製) 粉体5gと1-ヘキサノール(和光純薬製、特級試薬) 100mLを、低温イオン交換処理装置(SIBATA製、商品名Chemichemi-200型)に入れ、攪拌しながら、100°C、120°C、140°C、および160°Cの4種類の合成温度で24時間還流操作を行った。その後、無水エタノールで洗浄して粉末のみを取り出した。そして、空气中60°Cで乾燥させて各複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0062] 粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab 3kW)により、これらの複合酸化物の結晶構造を調べた。これらの複合酸化物は、いずれも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14に示す。図14に示すように、これらの複合酸化物のチャートは、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、これらの複合酸化物の結晶構造は $1a-3d$ ではなく、 $1-43d$ の空間群で

あることが確認できた。また、平均構造である立方晶系として、これらの複合酸化物の格子定数 a を最小二乗法により算出したところ、表 4 に示す値となった。

[0063] [表4]

合成温度(°C)	a (Å)	V (Å ³)
100	13.0924(1)	2244.20(7)
120	13.1008(1)	2248.49(7)
140	13.0987(1)	2247.44(7)
160	13.0894(1)	2242.61(7)

[0064] [実施例 7]

(複合酸化物 $\text{Li}_{0.39}\text{H}_{6.61}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成)

原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (高純度化学研究所製) 粉体 1 g と、無水エタノール 20 mL と、安息香酸 (和光純薬製、特級試薬) 2 g を、内容積 100 mL 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°C 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、空气中 60°C で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0065] 粉末 X 線回折装置 (リガク製、商品名 SmartLab 3 kW) 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 15 に示す。図 15 に示すように、この複合酸化物のチャートは、正方晶系のピーク分離がなく立方晶化している。この複合酸化物の結晶構造は、 $1a-3d$ であることが確認できた。また、最小二乗法により算出したこの複合酸化物の格子定数 a は、13.1005 (2) Å であった。

[0066] 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 16 に示す。20°C から 800°C までの重量減少は、8.75 wt % 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、 $\text{Li}_{0.39}\text{H}_{6.61}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と算出できた。つぎに、ICP発光分析装置を用いて、この複合酸化物のリチウム量、ランタン量、およびジルコニウム量の定量分析を行った。リチウムが水素と交換した仮定により、この複合酸化物は、 $\text{Li}_{0.39}\text{H}_{6.61}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であることが明らかとなった。

[0067] [実施例8]

(複合酸化物 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成)

乾燥器の最高温度を 220°C としたことを除いて、実施例7と同様にして、複合酸化物の粉体試料を回収した。粉末X線回折装置（リガク製、商品名SmartLab 3kW）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17に示す。この複合酸化物のチャートは、正方晶系のピーク分離がなく立方晶化している。この複合酸化物の結晶構造は、 $\text{Ia}-3\text{d}$ であることが確認できた。また、最小二乗法により算出したこの複合酸化物の格子定数 a は、 $13.0943(2)\text{Å}$ であった。

[0068] 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18に示す。 20°C から 800°C までの重量減少は、 $10.91\text{wt}\%$ 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、 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と算出できた。本実施例の合成方法で、複合酸化物のすべてのリチウムが水素に交換されたことが確認された。

[0069] (複合酸化物 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の成形体および電解質膜の作製)

上記で合成した複合酸化物 $\text{H}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 0.4g を一軸加圧成形法で加圧して、ペレット状の圧粉体を得た。この圧粉体とイオン交換水 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 180°C で24時間保持した。その後、冷却してペレット状の固体電解質を得た。得

られた固体電解質の相対密度を算出したところ78%であった。また、上記で合成した複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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にて加圧して薄膜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0.2mm、質量0.0485gの緻密な膜状成形体であった。

[0070] [比較例1]

(複合酸化物 $\text{Li}_{6.25}\text{H}_{0.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成)

原料複合酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (高純度化学研究所製) 粉体10gと純水500mLをガラスビーカーに入れ、25℃の室温条件下で24時間攪拌し、その後、無水エタノールで洗浄して粉末試料のみを取り出した。そして、空气中60℃で乾燥させて複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0071] 粉末X線回折装置 (リガク製、商品名SmartLab) 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、良好な結晶性を有し、原料複合酸化物と同じ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明らかとなった。ICP発光分析装置を用いて、この複合酸化物のリチウム量、ランタン量、およびジルコニウム量の定量分析を行った。リチウムが水素と交換した仮定により、この複合酸化物は、 $\text{Li}_{6.25}\text{H}_{0.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ であることが明らかとなった。このように、室温での水洗処理のみでは、原料複合酸化物のリチウムが水素にほとんど交換されないことが確認された。

[0072] [比較例2]

(純水のみを用いた複合酸化物 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の合成)

実施例2の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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 (交換温度) 80℃、100℃、120℃、140℃、および180℃の5種類で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、空气中60℃で乾燥させて各複合酸化物の粉体試料を回収した。

[0073] 粉末X線回折装置（リガク製、商品名RINT-2550V）により、これらの複合酸化物の結晶構造を調べた。これらの複合酸化物は、いずれも良好な結晶性を有する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19に示す。図19に示すように、これら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6A）と比較すると、交換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。

[0074] 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、これらの複合酸化物の結晶構造は $1a-3d$ ではなく、 $1-43d$ の空間群であることが確認できた。しかしながら、 16° 、 28° 、 39° 付近に不純物相ピークが観測され、特に 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。また、交換温度 180°C の場合に、これらの不純物ピークの強度が強く、複合酸化物の分解反応が進行していることが判明した。

[0075] つぎに、実施例1と同様にして、交換温度 120°C の複合酸化物の熱分析を行った。このTG曲線を図20に示す。 20°C から 800°C までの重量減少は $6.20\text{wt}\%$ 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、 $\text{Li}_{1.50}\text{H}_{5.50}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と算出できた。本比較例の合成方法では、原料複合酸化物のリチウムと水素の交換反応が進行しているものの、不純物の水酸化ランタンが複合酸化物に含まれることが確認された。この複合酸化物を固体電解質にすると複合酸化物に含まれる水酸化ランタンが炭酸ランタンとなり、電解質材料としての強度が維持できない。このため、本比較例の合成方法は適当でない。

産業上の利用可能性

[0076] 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

- [0077] 1 円筒型固体酸化物形燃料電池
2 燃料極

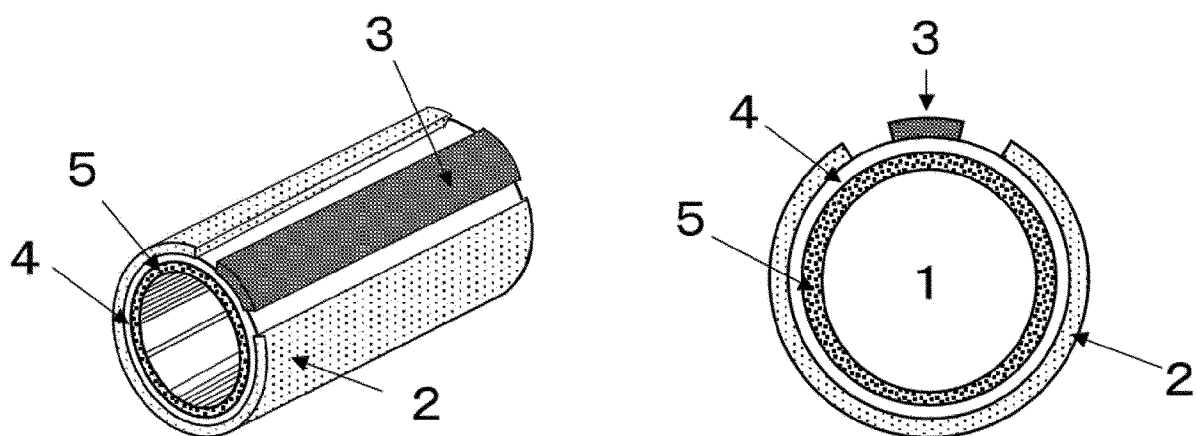
- 3 インターコネクタ
- 4 電解質
- 5 空気極

請求の範囲

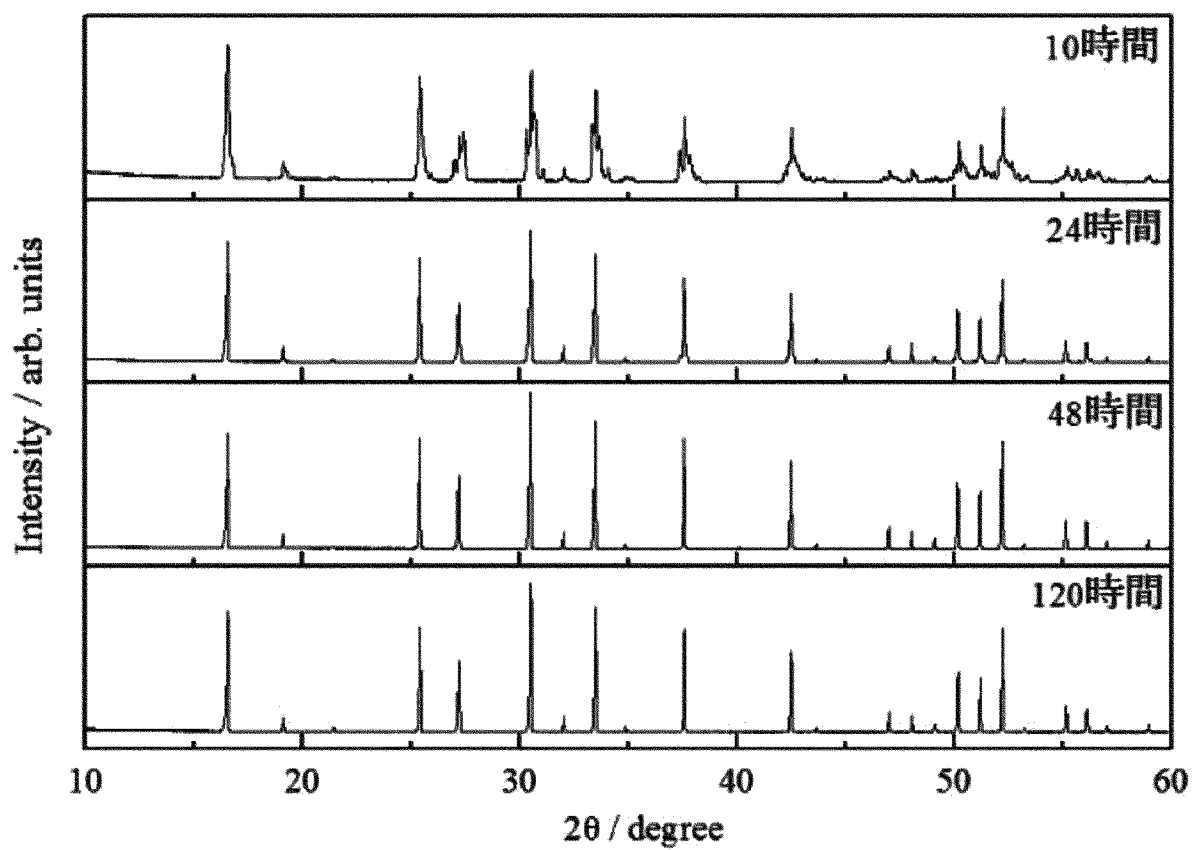
- [請求項1] 化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 6.6$) で表され、立方晶系に属するガーネット型構造の単一相である複合酸化物。
- [請求項2] 立方晶系の格子定数 a が、 $13.07 \text{ \AA} < a < 13.11 \text{ \AA}$ を満たす請求項1に記載の複合酸化物。
- [請求項3] 結晶構造が $I-43d$ の空間群である請求項1または2に記載の複合酸化物。
- [請求項4] 化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $6.6 < x \leq 7$) 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5] 立方晶系の格子定数 a が、 $13.07 \text{ \AA} < a < 13.11 \text{ \AA}$ を満たす請求項4に記載の複合酸化物。
- [請求項6] 結晶構造が $Ia-3d$ の空間群である請求項4または5に記載の複合酸化物。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載の複合酸化物を含有するプロトン伝導体。
- [請求項8] 燃料極と、空気極と、請求項7に記載のプロトン伝導体を含有する固定電解質とを有する燃料電池。
- [請求項9] 化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $3.2 < x \leq 7$) 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の製造方法であって、
化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (MはZrおよび/またはHf、 $0 \leq x \leq 3.2$) 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ル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ル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10] 前記ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有する化合物が、酸性水溶液に含有されている、またはアルコールである請求項9に記載の複合酸化物の製造方法。
- [請求項11] 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ル基を有する化合物を温度80～220℃で接触させる請求項9または10に記載の複合酸化物の製造方法。
- [請求項12] 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ル基を有する化合物を12時間以上接触させる請求項9から11のいずれかに記載の複合酸化物の製造方法。

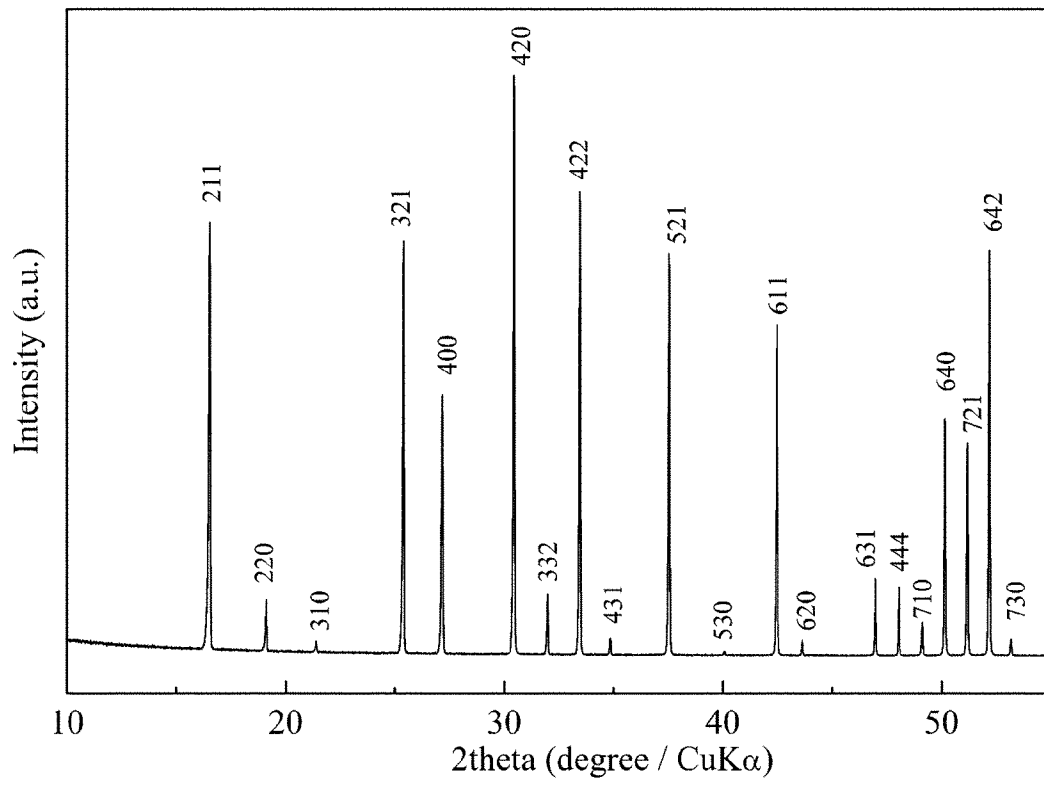
[図1]



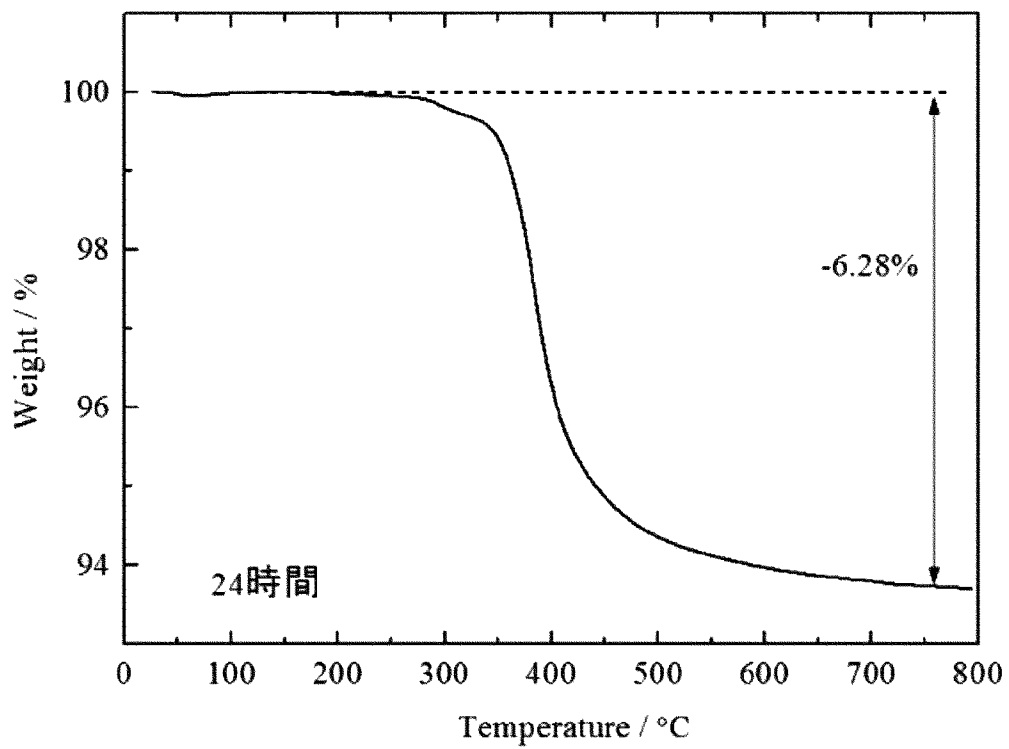
[図2]



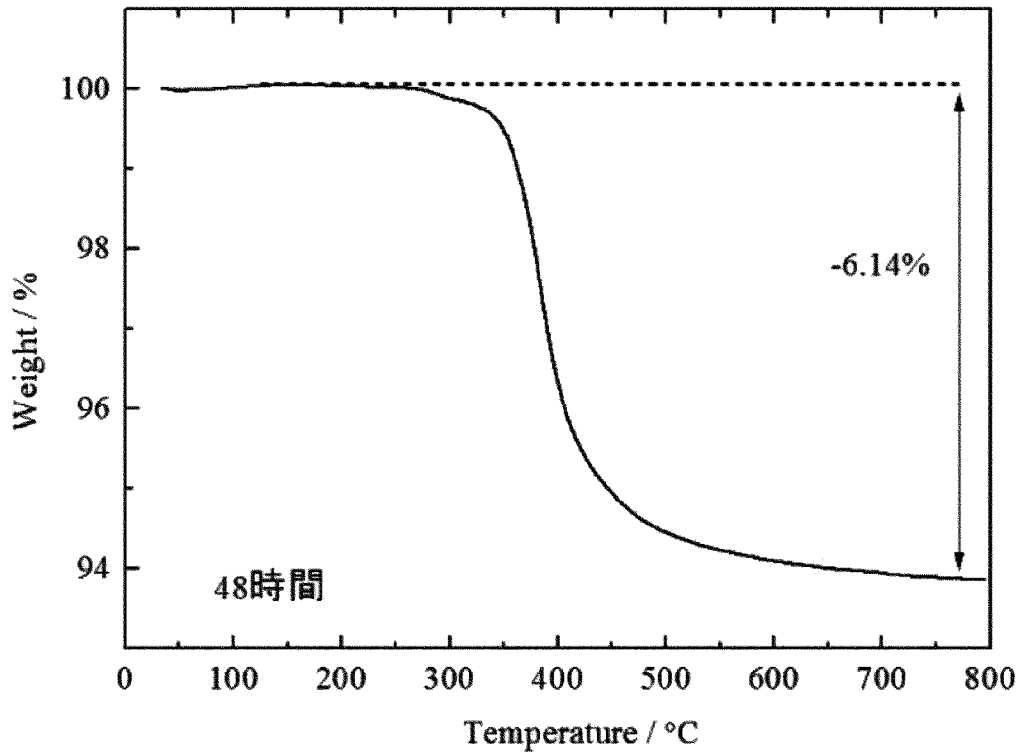
[図3]



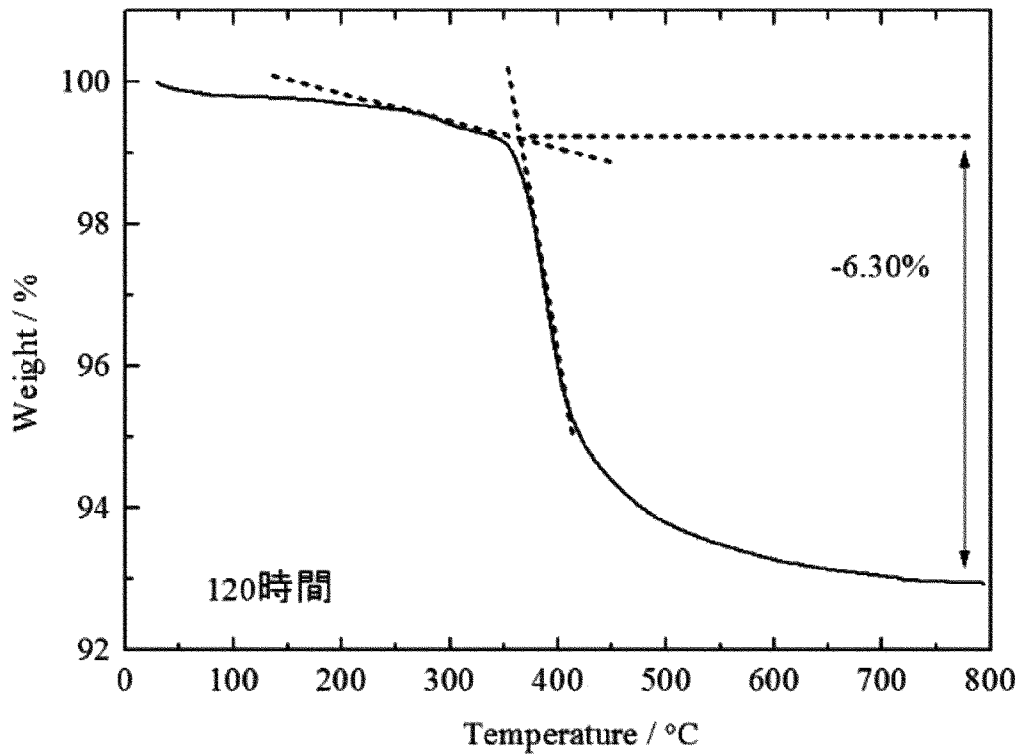
[図4A]



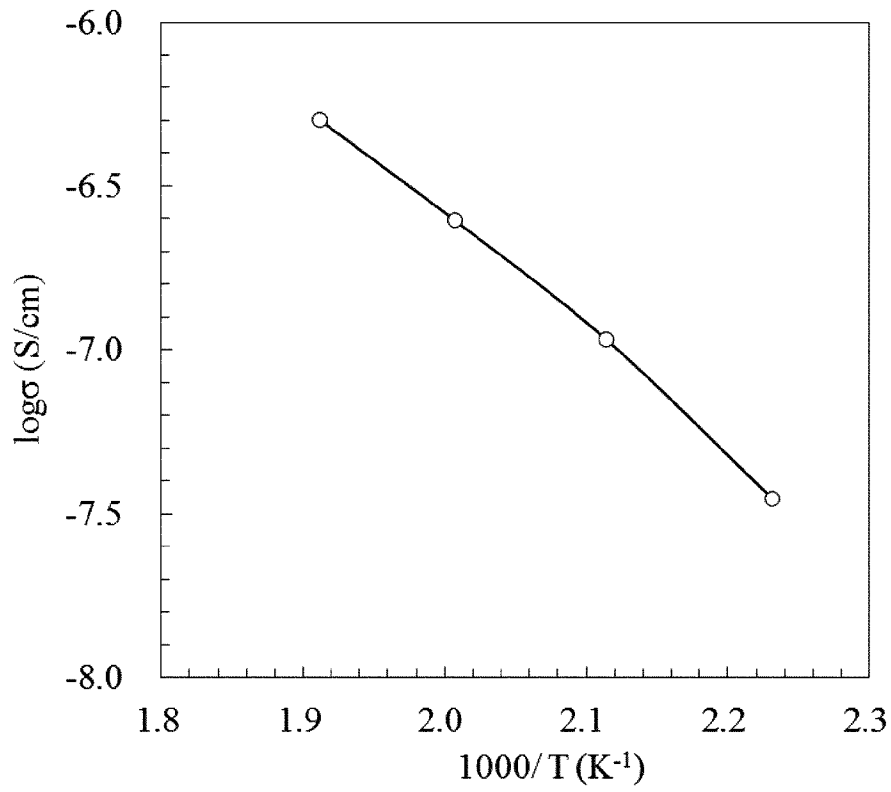
[図4B]



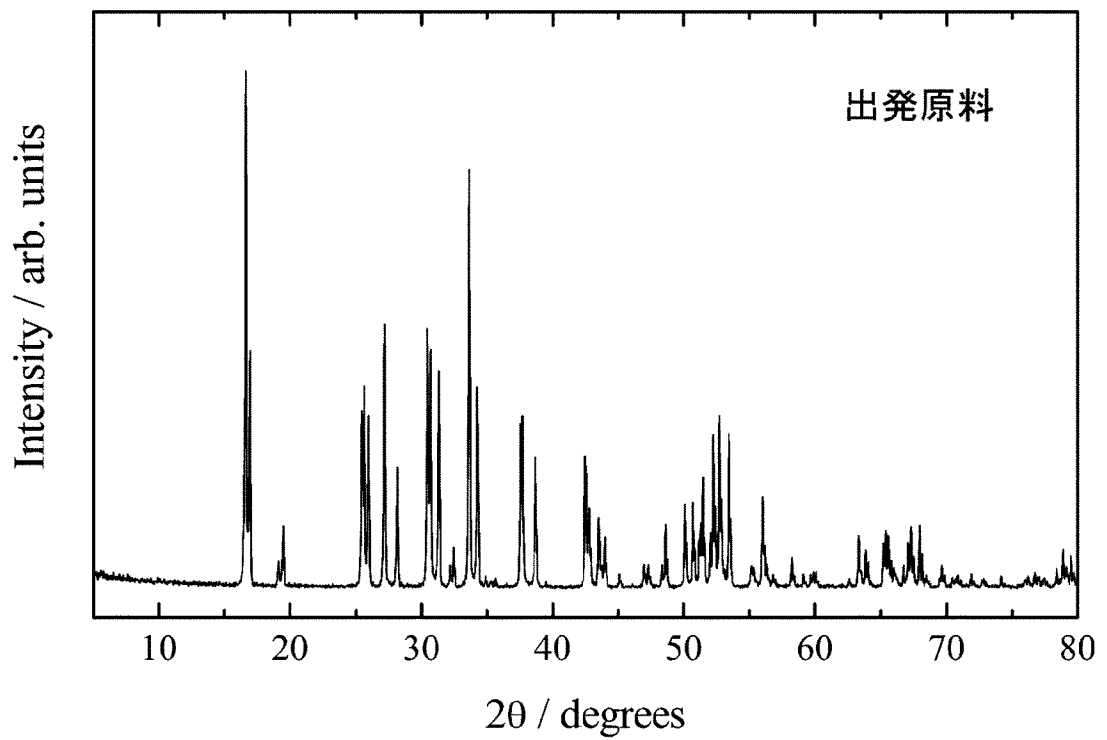
[図4C]



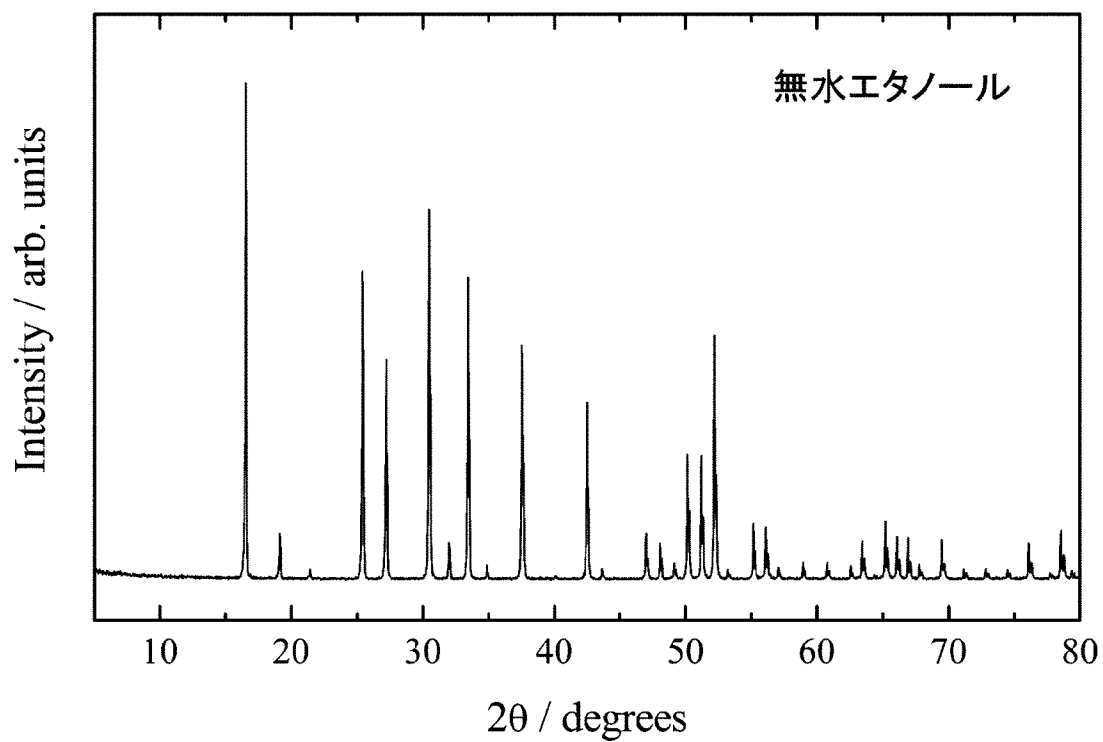
[図5]



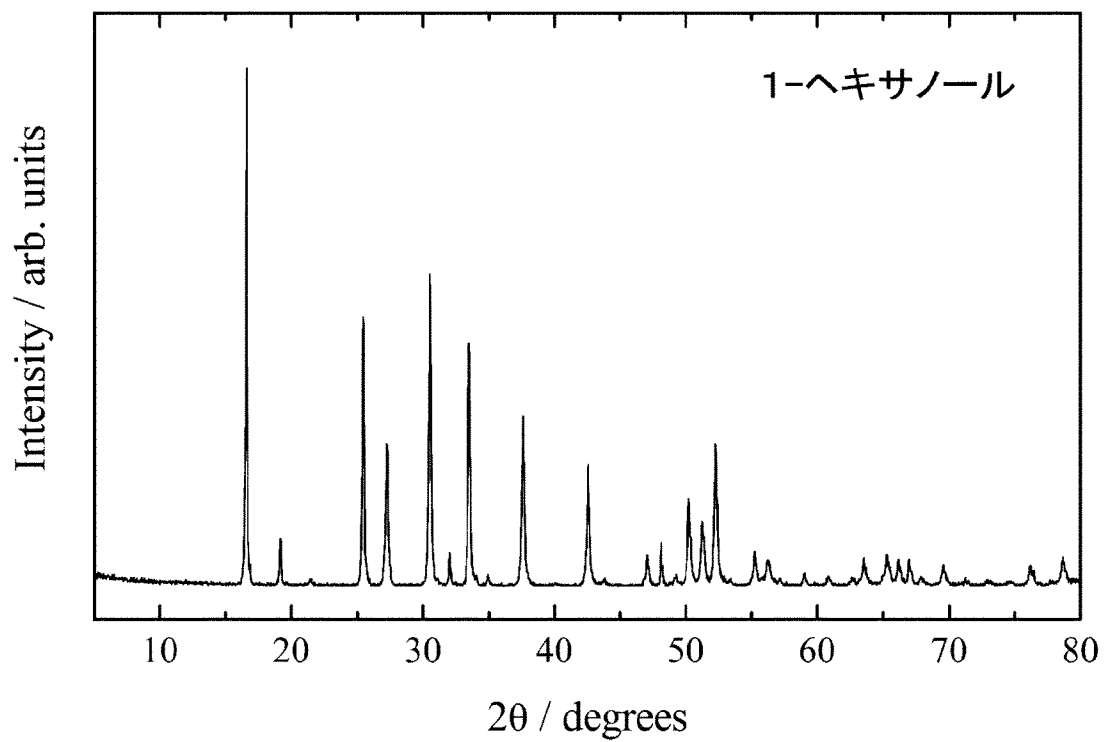
[図6A]



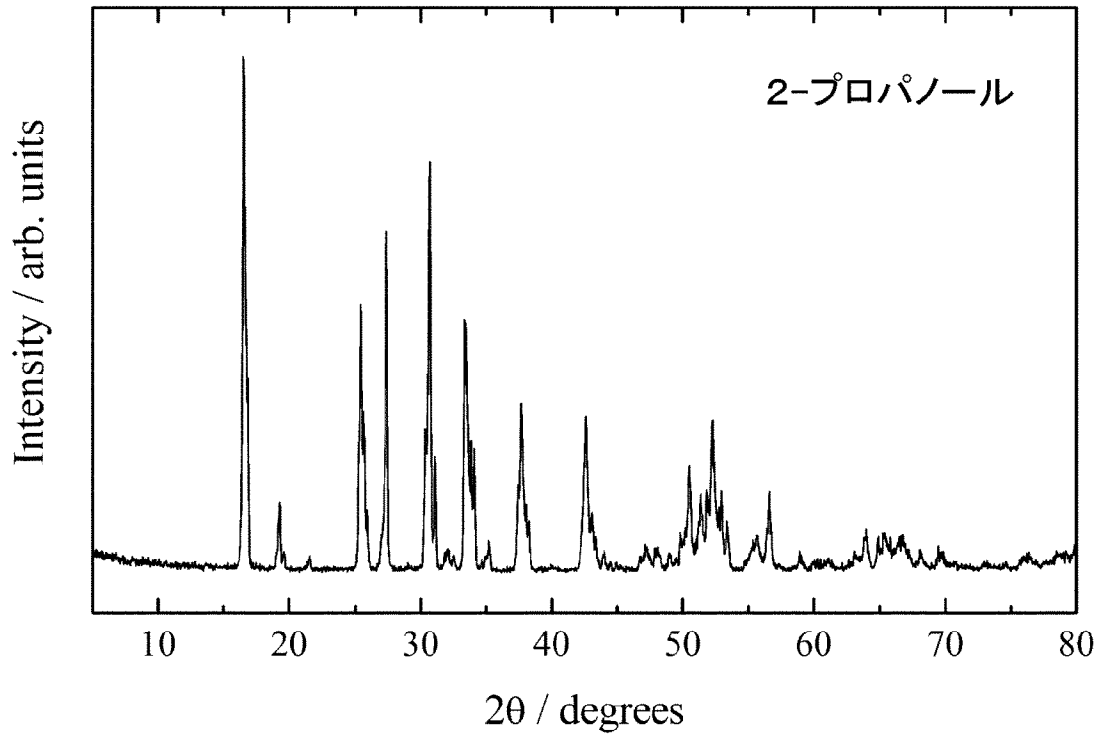
[図6B]



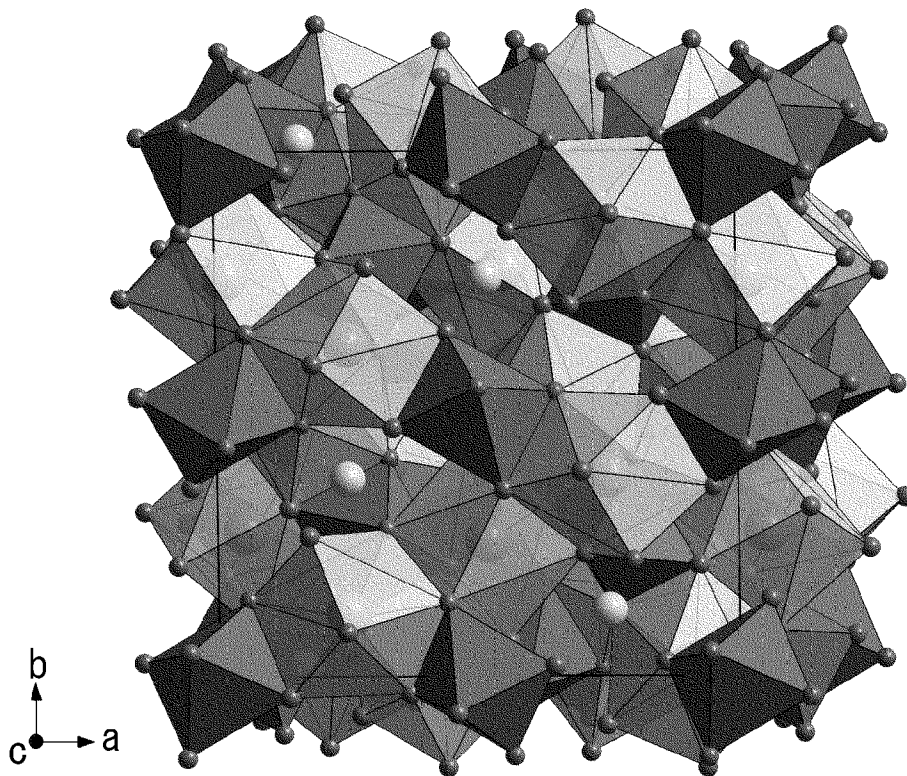
[図6C]



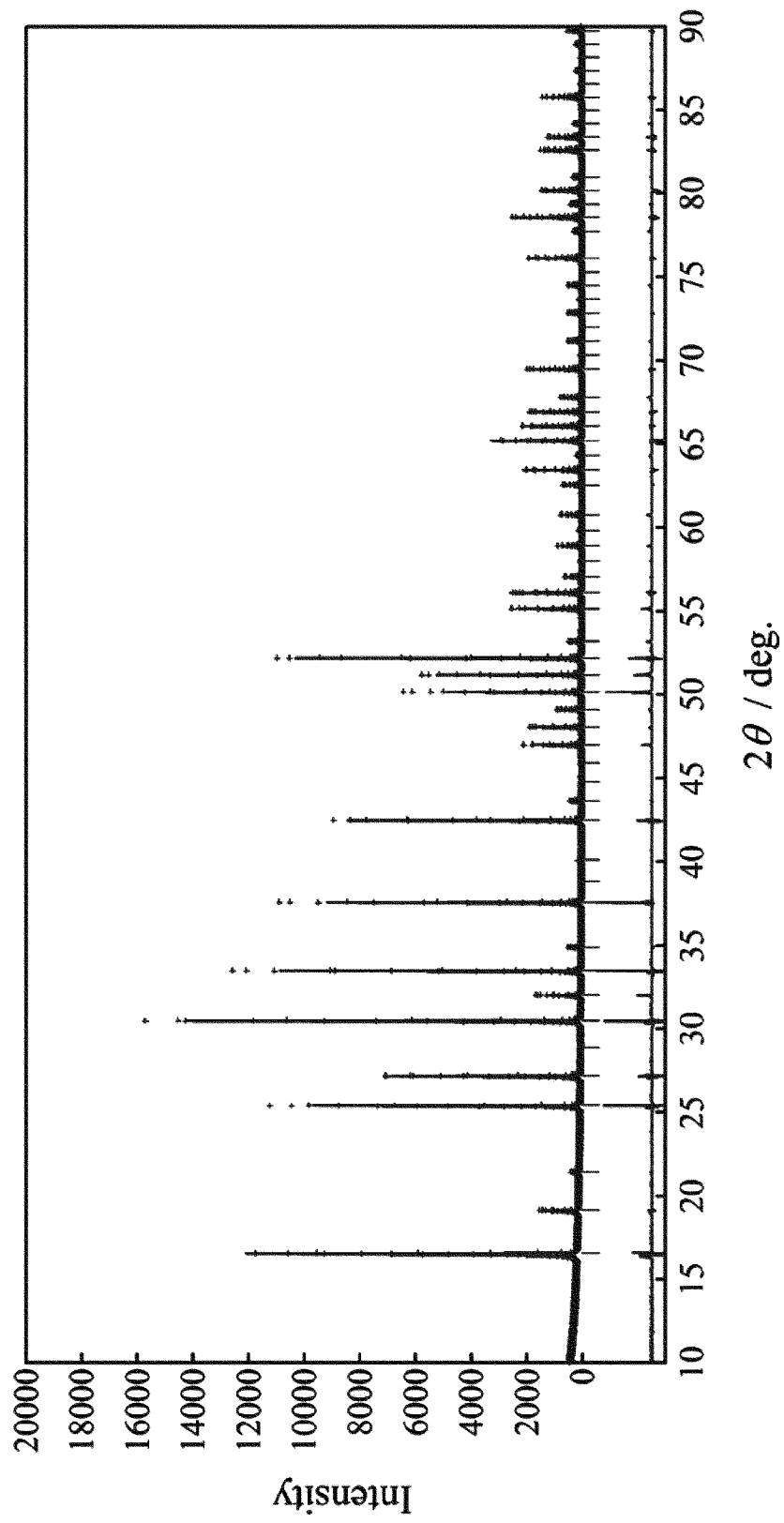
[図6D]



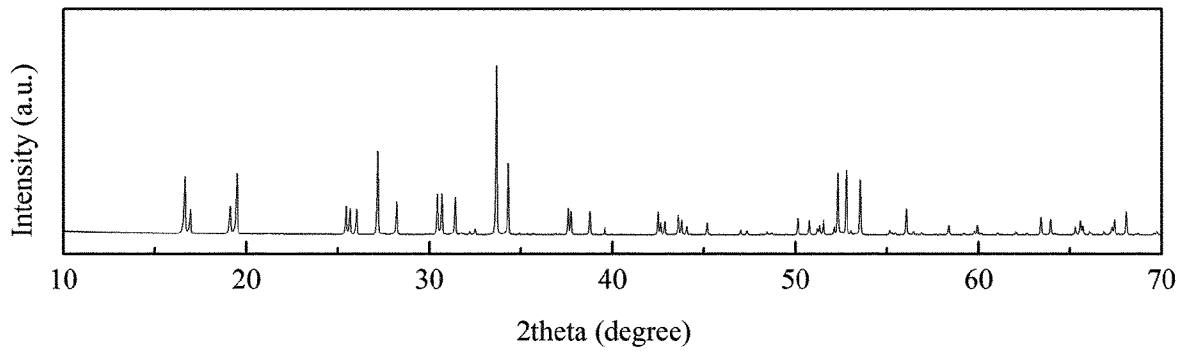
[図7]



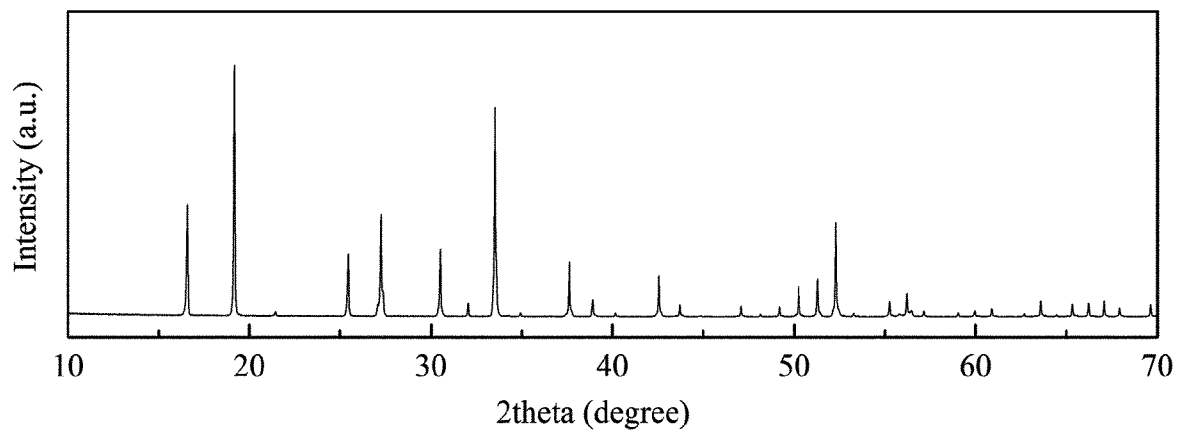
[図8]



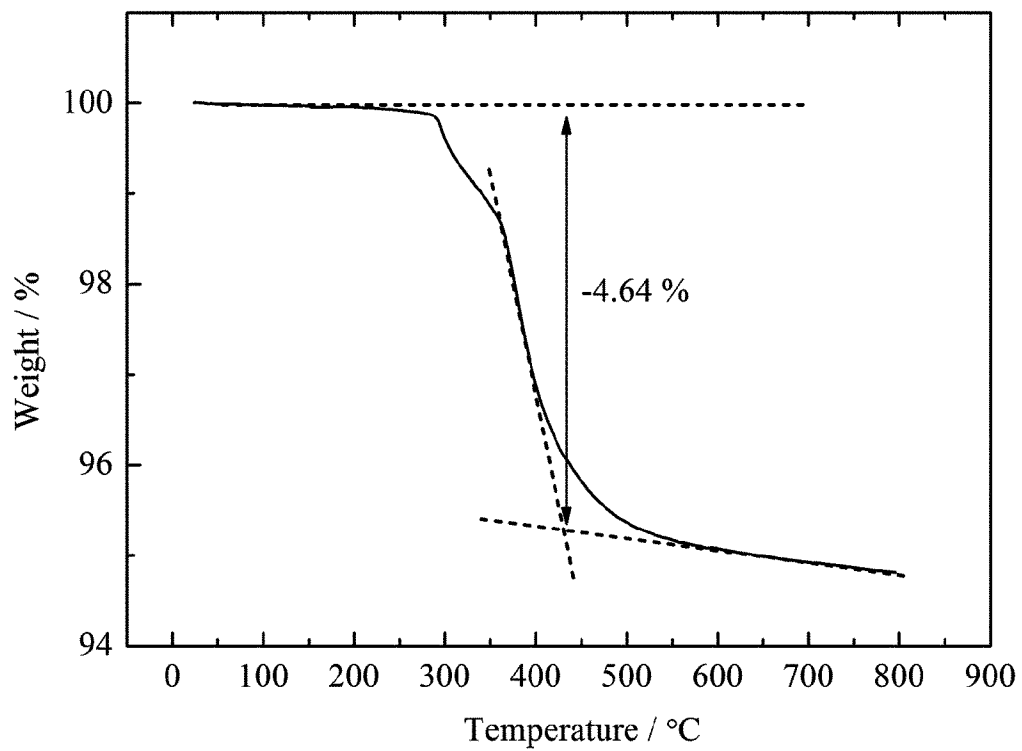
[9]



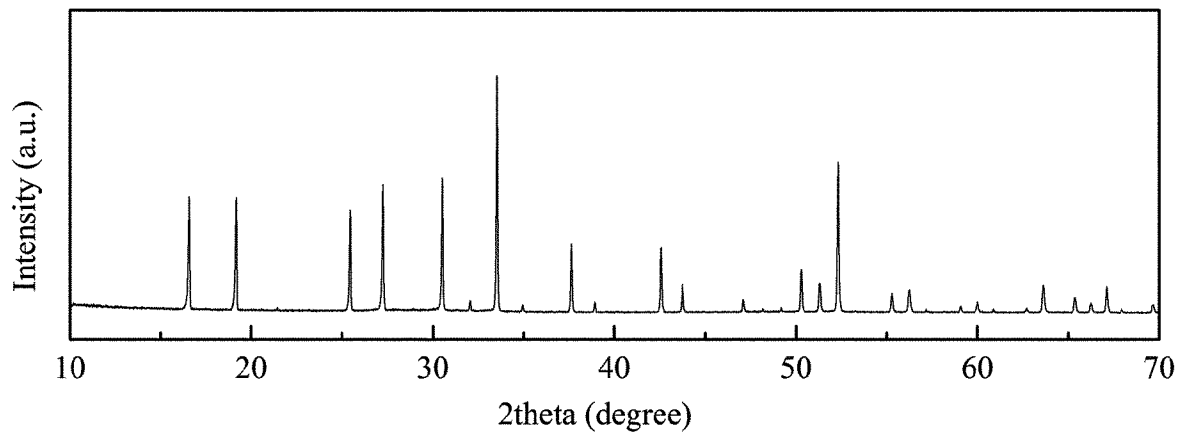
[10]



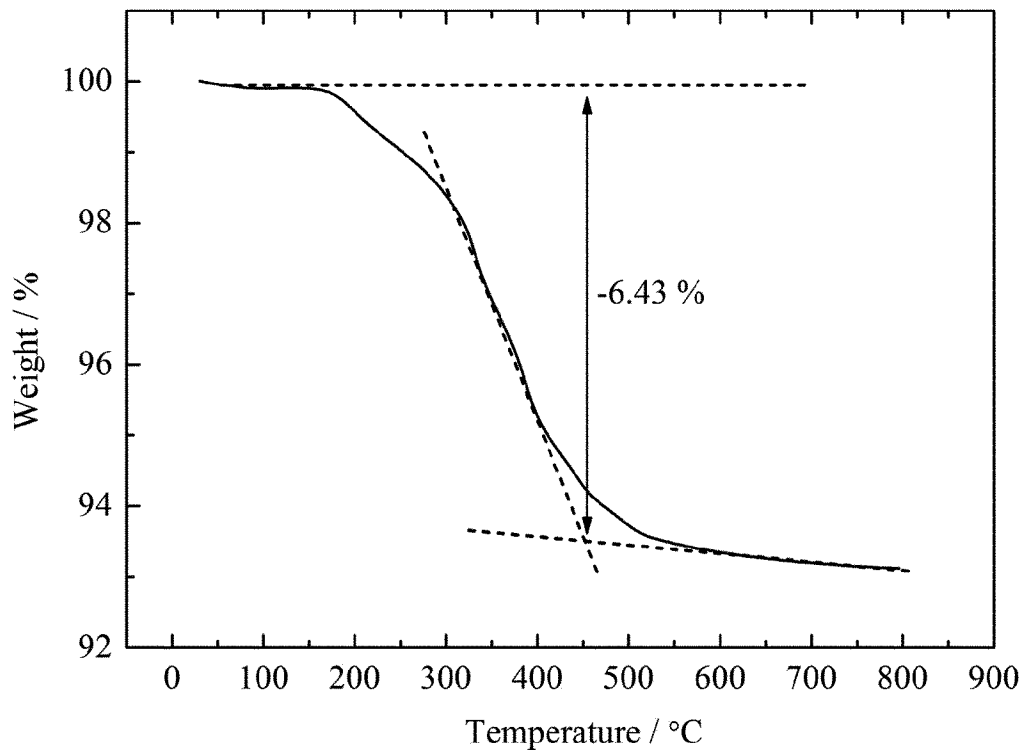
[11]



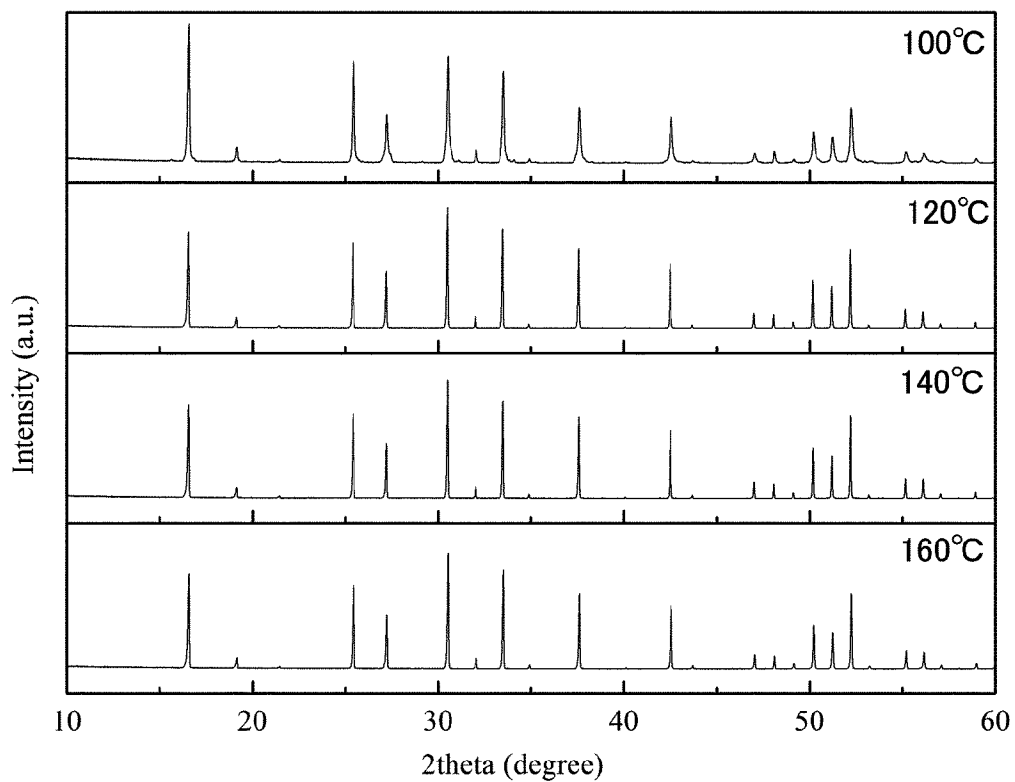
[圖12]



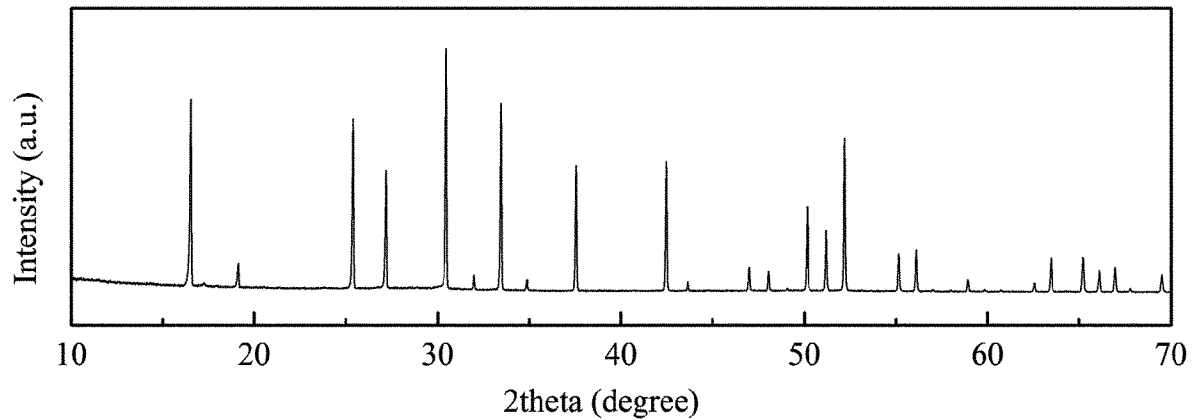
[圖13]



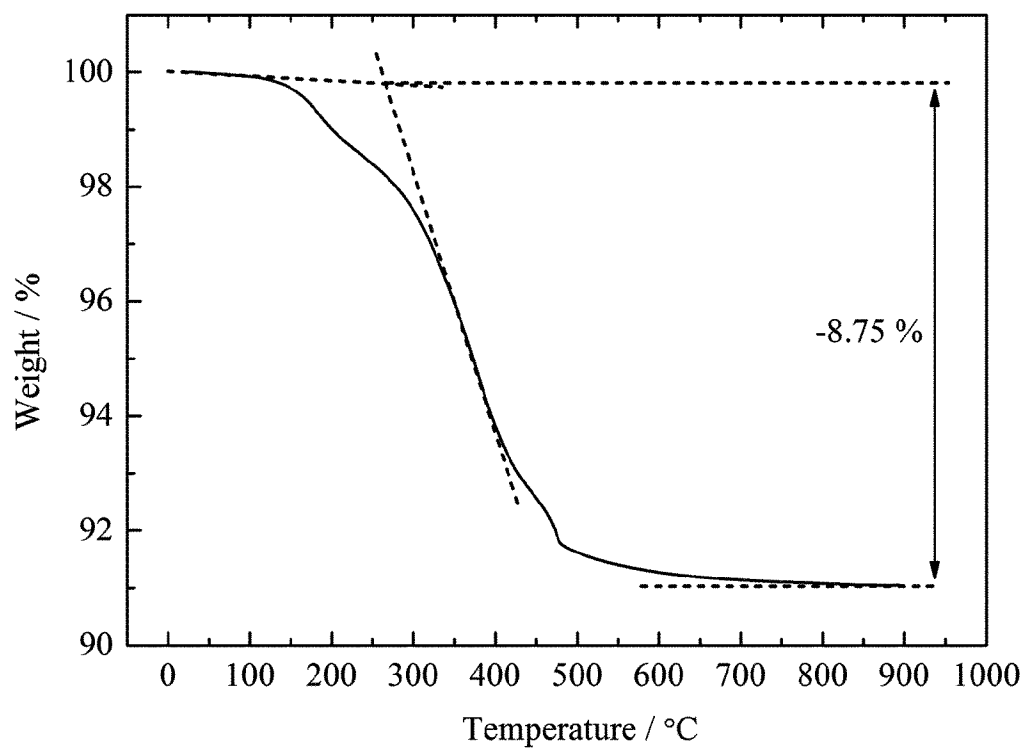
[圖14]



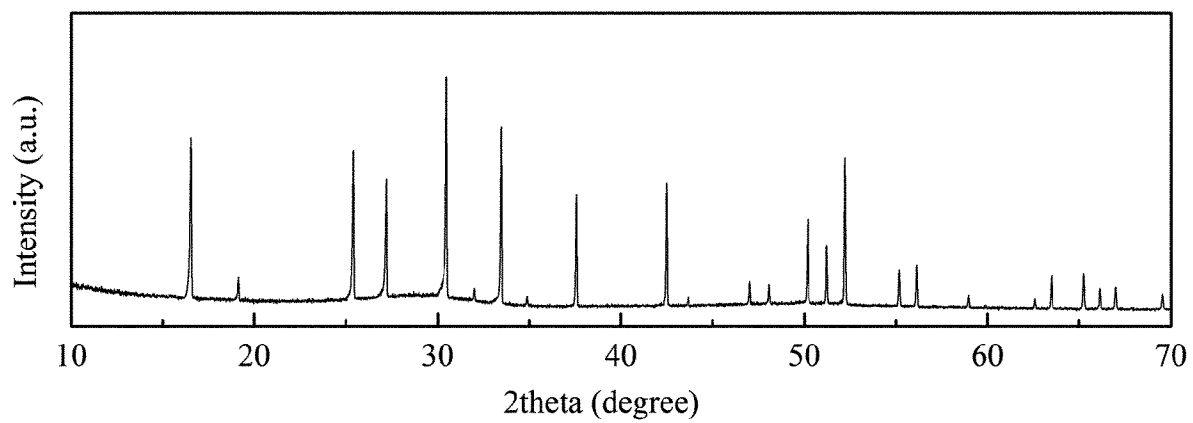
[圖15]



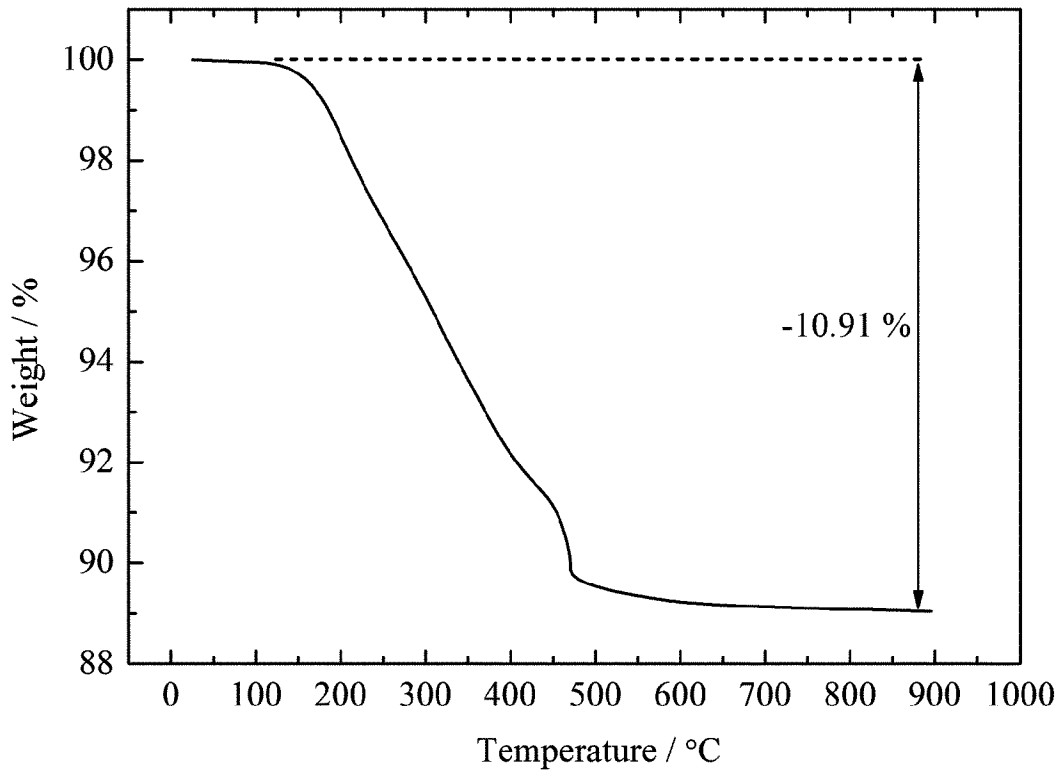
[圖16]



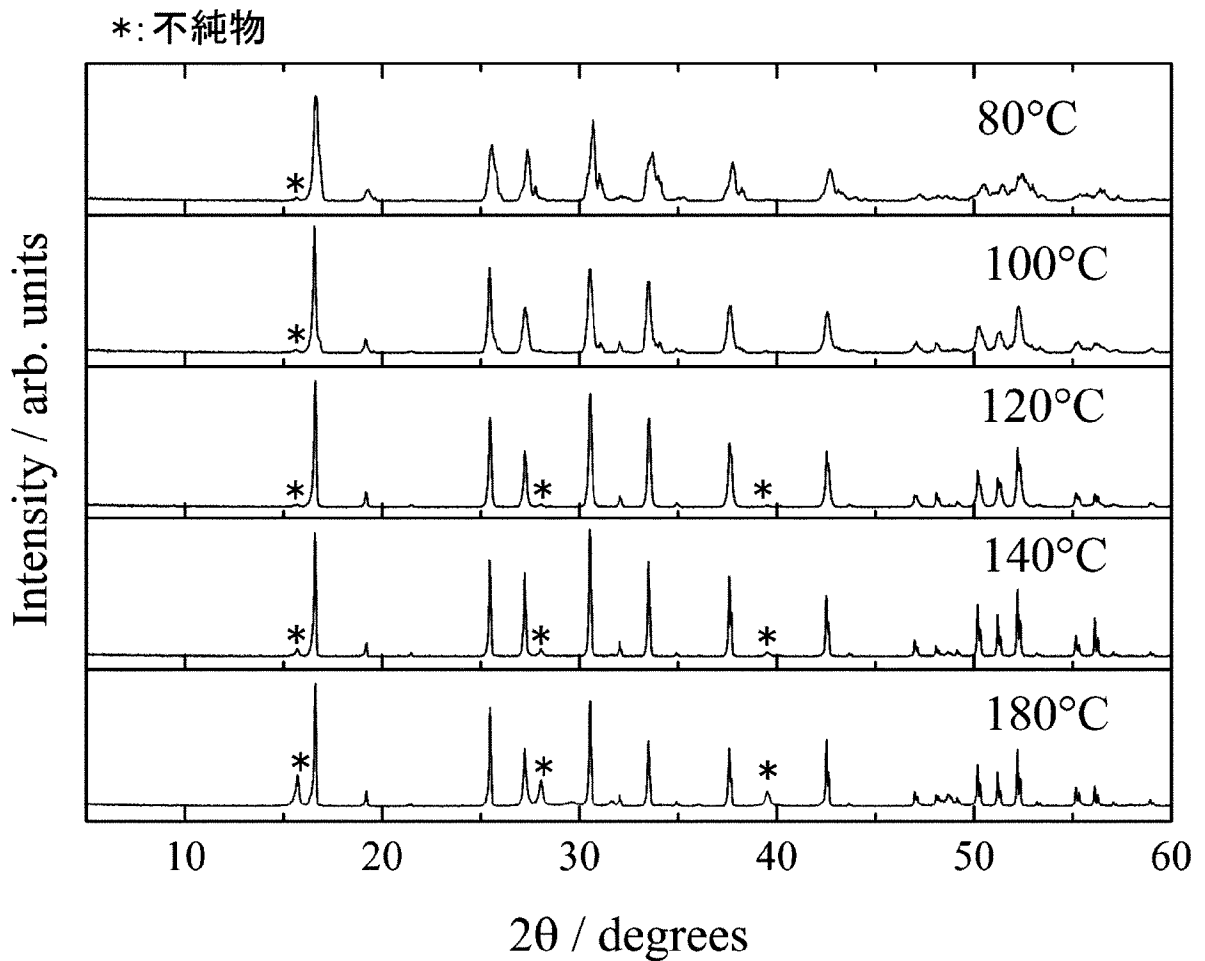
[圖17]



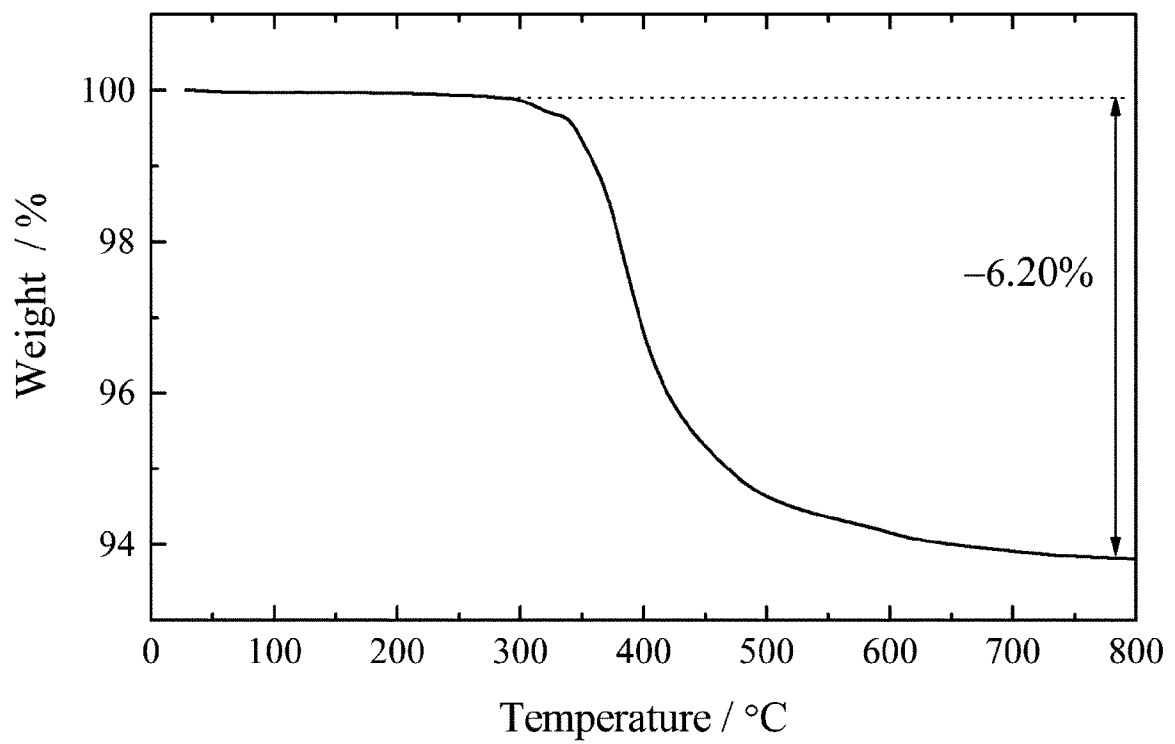
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G25/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/86(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)	1-12
A	LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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	1-12
A	LI, Yutao, et al., The reaction of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ with water, Solid State Ionics, 2014. 11.28, Vol.269, PP.57-61, ISSN:0167-2738, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.11.010	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 September 2016 (07.09.16)		Date of mailing of the international search report 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074243

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 $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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	1-12
P,X	ORERA, Alodia, et al., Influence of Li^+ and H^+ Distribution on the Crystal Structure of $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) Garnets, Inorganic Chemistry, 2016.01.12, Vol.55, pp.1324-1332, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02708 particularly, page 1325, left column, line 41 to page 1328, left column, line 33	1,3,7,9,11

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01G25/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01G25/00 - 99/00, H01B1/00 - 1/24, H01M4/86 - 4/98</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				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	
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											
<p>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)</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>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)</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ 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</td> <td style="text-align:center;">1-12</td> </tr> </tbody> </table>				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)	1-12	A	LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped Li ₇ La ₃ Zr ₂ O 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	1-12
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)	1-12										
A	LIU, Cai, et al., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped Li ₇ La ₃ Zr ₂ O 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	1-12										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">07.09.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">20.09.2016</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">浅野 昭</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p> </td> <td style="width:10%; text-align:center;">4G</td> <td style="width:30%; text-align:center;">5794</td> </tr> </table>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">浅野 昭</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	4G	5794						
<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">浅野 昭</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	4G	5794										

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 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ with water, Solid State Ionics, 2014. 11. 28, Vol. 269, PP. 57-61, ISSN:0167-2738, DOI:10. 1016/j. ssi. 2014. 11. 010	1-12
A	LARRAZ, G, et al., NMR study of Li distribution in $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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	1-12
P, X	ORERA, Alodia , et al., Influence of Li^+ and H^+ Distribution on the Crystal Structure of $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) Garnets, Inorganic Chemistry, 2016. 01. 12, Vol. 55, pp. 1324-1332, DOI: 10. 1021/acs. inorgchem. 5b02708 特に P. 1325 左欄 41 行目 - P. 1328 左欄 33 行目	1, 3, 7, 9, 11