

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月11日(11.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/010094 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/1213 (2016.01) C25B 13/04 (2021.01)
C04B 35/01 (2006.01) C25B 13/07 (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01) H01M 8/12 (2016.01)
C25B 9/00 (2021.01) H01M 8/124 (2016.01)
C25B 9/23 (2021.01) H01M 8/1253 (2016.01)
C25B 11/047 (2021.01) H01M 8/126 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025350

(22) 国際出願日: 2023年7月7日(07.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-110024 2022年7月7日(07.07.2022) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

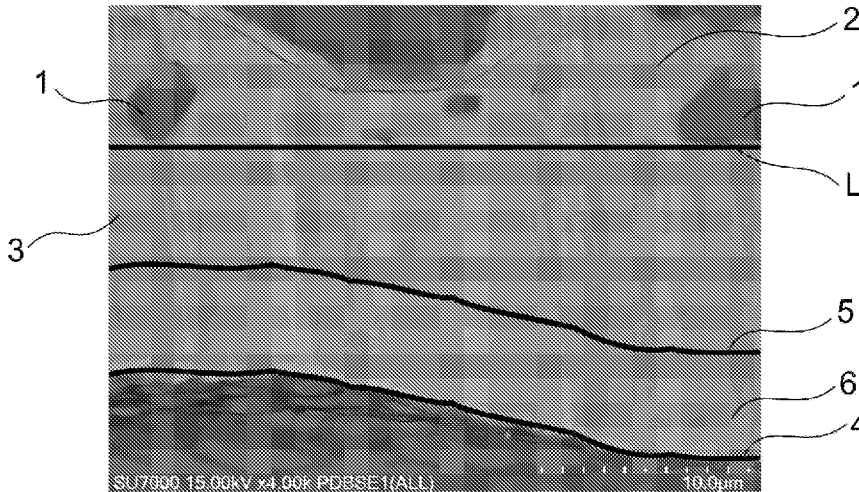
(72) 発明者: 呉羽 美紀(KUREHA, Miki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 樋口 勉(HIGUCHI, Tsutomu); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 茂木 暁(MOGI, Satoshi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 中原 祐之輔(NAKAHARA, Yuunosuke); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁

(54) Title: BONDED BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 接合体及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: This bonded body comprises: a solid electrolyte membrane containing a proton conductive ceramic represented by composition formula $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$; and an electrode that is located on one surface side of the solid electrolyte membrane and that contains nickel element. In an image obtained by performing elemental mapping by scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy on a cross section along the thickness direction of the bonded body, the total area proportion of an oxide represented by composition formula AM_2NiO_5 and an oxide represented by composition formula M_2O_3 , observed in a specific range, is 30.0% or less, with respect to the entire observed field of view.

[続葉有]

目 1 2 番 1 0 号 H F 溜 池 ビ ル デ ィ
ング 2 階 Tokyo (JP).

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

規則4. 17に規定する申立て:

- 一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4. 17(ii))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体である。前記接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法によって元素マッピングした際に得られる画像において、特定の範囲に観察される、組成式 AM_2NiO_5 で表される酸化物と M_2O_3 で表される酸化物との観察した視野全体に占める合計面積比が30.0%以下である。

明 細 書

発明の名称：接合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は接合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化防止のためCO₂発生を抑制しようとする意識の高まりから、燃料電池や水電解を利用したメタネーションシステムが提案されている。こうしたシステムのうち、電解質層としてプロトン伝導性セラミックスを利用した燃料電池や水電解セルの製造過程においては、高いプロトン伝導性を達成することを目的として1600℃程度の高温焼成が必要である。プロトン伝導性セラミックスには、例えば希土類元素を添加したジルコン酸バリウム的一种である、イットリウムを添加したジルコン酸バリウム（以下「BZY」ともいう。）が用いられる。

[0003] 電極と電解質層の双方にBZYを用いた場合、製造時の焼成工程において電解質の焼結助剤として添加する酸化ニッケルと、BZY中のバリウムやイットリウムが反応し、副生成物が生成する。この副生成物はBZYのプロトン伝導性を低下させる一因となり、そのことに起因して、燃料電池の発電性能や水電解セルの電解性能が低下しやすい。こうした問題の解決策として、例えば特許文献1では、希土類元素を添加したジルコン酸バリウムとバリウムセライトを混合して用いることが提案されている。特許文献2では $Ba_xZr_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ で表される電解質層において、 x を0.95以上1以下に設定し、 y を0超0.5以下に設定することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2016／0204446号明細書

特許文献2：米国特許出願公開第2021／0005916号明細書

発明の概要

[0005] しかし、特許文献 1 及び 2 に記載の技術では、酸化ニッケルと、B Z Y 中のバリウムやイットリウムとの反応を確実に抑制することが容易でなく、燃料電池や水電解セルの性能を向上させるには未だ不十分であった。

したがって本発明の課題は、ニッケル元素と、プロトン伝導性セラミックス中のバリウムやイットリウムとの反応を抑制した接合体及びその製造方法を提供することにある。

[0006] 本発明は、組成式 $A B_{1-x} M_x O_{3-\delta}$ (A は 2 価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、B は Ce 及び Zr よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、M は 3 価の希土類元素及び Ln よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分光法によって元素マッピングした際に得られる画像において、以下の (a) 又は (b) の範囲に観察される、組成式 $A M_2 N i O_5$ で表される酸化物と $M_2 O_3$ で表される酸化物との観察した視野全体に占める合計面積比が 30.0% 以下である、接合体を提供するものである。

(a) 前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に 5 μm までの範囲。

(b) 前記固体電解質膜の膜厚を T としたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に 0.3 T までの範囲。

[0007] また本発明は組成式 $A B_{1-x} M_x O_{3-\delta}$ (A は 2 価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、B は Ce 及び Zr よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、M は 3 価の希土類元素及び Ln よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を

満たす。)で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、
前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式(1)によって算出される以下の(a)又は(b)の範囲における固体電解質膜中に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が0.00%以上2.00%以下である、接合体を提供するものである。

(a) 前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に5 μ mまでの範囲。

(b) 前記固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

ニッケル元素の原子数比 = (ニッケル元素の原子数) / { (Aで表される金属元素の原子数) + (Bで表される金属元素の原子数) + (Mで表される金属元素の原子数) + (ニッケル元素の原子数) } (1)

[0008] 更に本発明は、プロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、
前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体の製造方法であって、

前記プロトン伝導性セラミックスと添加剤とを混合して電極を成形する工程と、

前記電極の片面に、前記プロトン伝導性セラミックスと同種又は異種のプロトン伝導性セラミックスを含むスラリーを塗布して塗膜を形成する工程と、

前記塗膜を酸素含有雰囲気下で焼成して、固体電解質膜を形成する工程と、を備え、

前記添加剤が、コア部と、該コア部の表面に位置し且つ酸化物からなる被覆部とを備える、接合体の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例1で製造した接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察することで得られた反射電子像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明は、固体電解質膜と、該固体電解質膜の一面側に位置する電極とを備える接合体に関するものである。

固体電解質膜と電極とは、両者が直に接するように配置してもよく、又は他の層を介して間接的に配置してもよい。

固体電解質膜は第1の面及びそれと反対側に位置する第2の面とを有し、第1の面は、その少なくとも一部が電極によって被覆されており、好ましくは第1の面の全域が電極によって被覆されている。固体電解質膜における第2の面は、外部に露出しているか、又は第2の面上に他の層が積層されていてもよい。

以下、接合体を構成する固体電解質膜及び電極の詳細についてそれぞれ説明する。

[0011] まず、本発明の接合体を構成する電極について説明する。電極は、ほぼ均一な厚みで固体電解質膜の一面側に位置している。電極はニッケル（Ni）元素を含むものである。ニッケル元素は水素分子の結合を切断し、プロトンに変換する。その結果、本発明の接合体へのプロトンの供給量を増加させることができる。

電極に含まれるニッケル元素の形態には特に制限はない。電極中にニッケル元素が含まれていると、例えば本発明の接合体を焼結によって製造する場合、焼結の際にニッケル元素と、電極中に存在する後述のプロトン伝導性セラミックス $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ とが反応し、 AM_2NiO_5 や M_2O_3 などの副生成物が生じやすい。原料として使用する際の利便性及び生産性の観点から、製造時のニッケル元素の形態は例えばNiOであることが好ましい。NiOは空気雰囲気下で安定であるが、還元雰囲気下で水素活性が高いNiとなり、水素分子をプロトンに変換する働きをする。このため、電極はNiOを

含むことが好ましい。

[0012] 電極中のニッケル元素の含有率は、電極に含まれる全原子に対する質量比として、40%以上90%以下であることが好ましく、50%以上80%以下であることがより好ましく、60%以上70%以下であることが更に好ましい。ニッケル元素の含有率を40%以上に設定することによって、還元雰囲気下での電極内部におけるガス拡散性を向上させ、水素分子が固体電解質膜近くまで到達しやすくすることができる。また、ニッケル元素の含有率を90%以下に設定することによって、電極に含まれるセラミックスとニッケル元素を含む物質の熱膨張係数の差によって、焼結時に電極の密度が下がり、接合体の耐久性が低下することを防ぐことができる。

電極中のニッケル元素の含有率は、例えば、ICP発光分析装置によって測定することができる。

[0013] 電極は、後述する固体電解質膜に含まれるプロトン伝導性セラミックスと同種又は異種のプロトン伝導性セラミックスを含んでいる。電極は特に、固体電解質膜に含まれるプロトン伝導性セラミックスと同じ組成式で表されるプロトン伝導性セラミックスを含むことが好ましい。このような組成式のプロトン伝導性セラミックスを含むことによって、電極と固体電解質膜の熱膨張係数の差を小さくし、高温処理中における固体電解質膜のクラック発生を抑制することができる。

[0014] 電極中のプロトン伝導性セラミックスの含有率は10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、20質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以上40質量%以下であることが更に好ましい。プロトン伝導性セラミックスの含有率を10質量%以上に設定することによって、電極のプロトン伝導性を十分に高めることができる。一方、プロトン伝導性セラミックスの含有率を60質量%以下に設定することによって、還元雰囲気下での電極内部におけるガス拡散性を向上させ水素分子が電解質膜近くまで到達しやすくすることができる。

電極中のプロトン伝導性セラミックスの含有率は、例えば、ICP発光分

析装置を用いてセラミックスに含まれている元素を定量することによって測定することができる。

[0015] 電極はプロトン伝導性セラミックスを構成する元素及びニッケル以外の元素を含んでもよい。そのような元素としては、例えば、後述する固体電解質膜に含まれ得る、その他の元素が挙げられる。電極がこのような元素を含むことによって、例えば焼成によって本発明の接合体を製造する場合、焼成時におけるニッケル化合物の電解質膜中への拡散を抑制することができる。

[0016] 電極の厚みは、接合体を含む電気化学デバイスによって適宜調整することができるが、例えば、その平均厚みを $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上に設定することによって、電極に電気化学セルとして十分な強度や剛性を付与することができる。また、製造コストの観点から、電極の厚みの平均は $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、特に限定されるものではない。

電極の厚みは、後述する固体電解質膜の膜厚 T と同様にして測定される。

[0017] 次に、固体電解質膜について説明する。

固体電解質膜は、第1の面及びそれと反対側に位置する第2の面とを有し、ほぼ均一な厚みを有する層状の構造を有する。固体電解質膜は、組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (A は2価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 B は Ca 及び Zr よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 M は3価の希土類元素及び In よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む。

前記組成式中、 M で表される3価の希土類元素としては、 Sc 、 Y 、 La 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、及び Lu が挙げられる。プロトン伝導性およびプロトン輸率の観点から、 M が Y 、 Yb 、 Lu 、 In 、よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、 Y であることがより好ましい。

[0018] 固体電解質膜の耐久性を向上させる観点から、組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ で

表されるプロトン伝導性セラミックスはペロブスカイト構造を有することが好ましい。なお、プロトン伝導性セラミックスはペロブスカイト構造を有する限り、各元素について多少の組成のずれは許容される。例えば、Aで表される金属元素の原子数に対する、Bで表される金属元素の原子数とMで表される金属元素の原子数の合計の比が0.9以上1.1以下であってもよい。

[0019] 前記組成式中、 x は0.05以上0.5以下であることが好ましく、0.1以上0.3以下であることがより好ましく、0.15以上0.2以下であることが更に好ましい。 x を0.05以上に設定することによって、セラミックスの酸素欠損量 δ が増え、酸素欠損サイトに水分子が結合しやすくなることでプロトン伝導性が向上する。また、 x を0.5以下に設定することによって、プロトン伝導性セラミックスがペロブスカイト構造を維持できなくなることに起因する固体電解質膜の耐久性の低下を抑制することができる。

[0020] 前記組成式中、 δ は0.0超0.5未満であり、0.0超0.4以下であることが好ましく、0.0超0.3以下であることがより好ましい。 δ を0.5未満に設定することによって、プロトン伝導性セラミックスがペロブスカイト構造を維持できなくなることに起因する固体電解質膜の耐久性の低下を抑制することができる。

[0021] 固体電解質膜に含まれる、組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ で表されるプロトン伝導性セラミックスは、Aがバリウムであり、且つBがジルコニウムであること、すなわちその組成式が $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ で表されることが好ましい。このような組成式のプロトン伝導性セラミックスを本発明の固体電解質膜が含むことによって、二酸化炭素に対する耐久性と高いプロトン伝導性を両立させることができる。

また、同様の観点からMがイットリウムであること、すなわちプロトン伝導性セラミックスの組成式が $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ で表されることがより好ましい。

[0022] プロトン伝導性セラミックスとして特に好ましいものとしては、例えば $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$ などが挙げられる。

[0023] 固体電解質膜中のプロトン伝導性セラミックスの含有率は70質量%以上100質量%以下であることが好ましく、75質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、80質量%以上100質量%以下であることが更に好ましい。プロトン伝導性セラミックスの含有率を70質量%以上に設定することによって、電極のプロトン伝導性を十分に高めることができる。

固体電解質膜中のプロトン伝導性セラミックスの含有率は、電極中のプロトン伝導性セラミックスの含有率と同様にして測定することができる。

[0024] 固体電解質膜は、前記プロトン伝導性セラミックスを構成する元素以外のその他の元素を含んでもよい。その他の元素としては、Zr、Mo、Ceよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。

固体電解質膜が上述したその他の元素を含むことによって、例えば後述する方法によって該固体電解質膜を製造した場合、焼成時に固体電解質膜中のプロトン伝導性セラミックスとニッケル元素の反応によって生じる副生成物の生成を抑制することができる。

[0025] 固体電解質膜がその他の元素を含む場合、その合計含有率は固体電解質膜に含まれる全原子に対する原子数比で1.0%以上10.0%以下であることが好ましく、2.0%以上9.5%以下であることがより好ましく、3.0%以上9.0%以下であることが更に好ましい。その他の元素の合計含有率を原子数比で1.0%以上に設定することによって、例えば後述する方法によって該固体電解質膜を製造した場合、焼成時に固体電解質膜中のプロトン伝導性セラミックスとニッケル元素の反応によって生じる副生成物の生成を抑制することができる。また、その他の元素の合計含有率を原子数比で10.0%以下に設定することによって、固体電解質膜のプロトン伝導性を維持しつつ、副生成物の生成を抑制することができる。

[0026] 固体電解質膜中の各元素の含有率は、例えば電子線マイクロアナライザーによって測定することができる。

[0027] 固体電解質膜は、上述の元素とは別に、ニッケル元素を含んでもよいが、固体電解質膜をプロトン伝導に対して低抵抗とするためには、ニッケル元素

の含有率は可能な限り低いことが好ましい。また、固体電解質膜がニッケル元素を含有する場合、接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式（２）によって算出される、固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に $1\ \mu\text{m}$ までの範囲に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比（以下、単に「ニッケル元素の原子数比」ともいう。）が、固体電解質膜と電極の界面を起点とし、前記固体電解質膜側に向けて厚み方向に $1\ \mu\text{m}$ までの範囲に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比よりも小さいことが好ましい。ニッケル元素の原子数比＝（ニッケル元素の原子数）／{（Aで表される金属元素の原子数）＋（Bで表される金属元素の原子数）＋（Mで表される金属元素の原子数）＋（ニッケル元素の原子数）} （２）

[0028] ニッケル元素の原子数比が固体電解質膜と電極の界面より固体電解質膜の最表面で小さいことによって、該固体電解質膜をプロトン伝導に対して低抵抗とすることができる。

なお、固体電解質膜の最表面とは、固体電解質膜が有する面のうち、前記電極と対向しない側の面のことをいう。固体電解質膜の最表面は平面であってもよいし、曲面であってもよい。

[0029] 固体電解質膜は、その膜厚Tが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。膜厚Tを $1\ \mu\text{m}$ 以上に設定することによって、固体電解質膜の構造を維持することができる。また、膜厚Tを $300\ \mu\text{m}$ 以下に設定することによって、プロトン伝導に対して抵抗が大きくなることを抑制できる。

[0030] 固体電解質膜の膜厚Tは、次のようにして測定する。まず、前記接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、反射電子像を得る。反射電子像における、酸化ニッケル（NiO）が存在することを示す点のうち、固体電解質膜の最表面に最も近い点を通り、且つ接合体の厚み方向に対して垂直な直線を直線Lとする。本明細書では、直線Lを接

合体における電極と固体電解質膜との境界（界面）とみなす。

次いで、前記反射電子像における固体電解質膜の最表面上の点を3点任意に選び、選ばれた各点と直線Lとの距離を測定する。そして、それらの相加平均を膜厚Tとする。

[0031] 固体電解質膜は、組成式 AM_2NiO_5 又は M_2O_3 で表される酸化物を含むことがある。 AM_2NiO_5 又は M_2O_3 で表される酸化物は、例えば、接合体の製造過程の焼成工程において、固体電解質膜に含まれるプロトン伝導性セラミックスと、電極から熱拡散してきたニッケル元素とが反応することによって生成する。固体電解質膜に含まれるニッケル酸化物のうち、組成式 AM_2NiO_5 又は M_2O_3 で表される酸化物は一般にプロトン伝導に対して高抵抗物質であることから、接合体を低抵抗とするためには、固体電解質膜中の該酸化物の含有量を極力低く抑える必要がある。

固体電解質膜中の該酸化物の含有量は例えばX線回折法（XRD）によって測定することもできるが、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（以下「SEM－EDS」ともいう。）によって測定することが、より微量の元素であっても検出可能である点で好ましい。

[0032] 以上の観点から、本発明の接合体においては接合体の厚み方向に沿う断面を、SEM－EDSによって元素マッピングして得られる画像を対象として、以下の（a）又は（b）の範囲に観察される、組成式 AM_2NiO_5 で表される酸化物と M_2O_3 で表される酸化物の合計面積比が30.0%以下となっている。

（a）固体電解質膜において最表面を起点とし、電極側に向けて厚み方向に5 μ mまでの範囲。

（b）固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

なお、SEM－EDSによって元素マッピングして得られる画像を用いて前記面積比を算出する方法については後述の実施例にて説明する。

[0033] 前記面積比が30.0%以下であれば、固体電解質膜における組成式 AM_2

NiO_5 又は M_2O_3 で表される酸化物の含有率が十分に低くなり、そのことに起因して接合体はプロトン伝導に対して十分に低抵抗となる。接合体をより低抵抗とするためには、前記面積比は 20.0% 以下であることが好ましく、10.0% 以下であることがより好ましく、5.0% 以下であることが更に好ましい。前記面積比はゼロであることが理想的である。

[0034] 本発明の接合体においては、上述の (a) 又は (b) のいずれか一方の範囲において前記面積比が 30.0% 以下であればよいが、(a) 及び (b) の両範囲において前記面積比が 30.0% 以下であってもよい。実用上においては、固体電解質膜の膜厚 T に応じて、(a) 又は (b) のいずれかの範囲を選択して前記面積比を測定することが望ましい。(a) の範囲を選択する場合、固体電解質膜の膜厚 T は、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である。固体電解質膜の膜厚 T が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であれば、(a) の条件で十分な領域を評価することができる。

一方、固体電解質膜の膜厚 T が $5\ \mu\text{m}$ 未満又は $50\ \mu\text{m}$ 超、より好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 未満又は $30\ \mu\text{m}$ 超、更に好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 未満又は $15\ \mu\text{m}$ 超である場合には、(a) の条件では評価領域が不十分の場合があるため、(b) の範囲において前記面積比を測定することが好ましい。

[0035] 上述した SEM-EDS を用いる測定方法とは別の測定方法によって、高抵抗である組成式 AM_2NiO_5 又は M_2O_3 で表される酸化物及び他のニッケル化合物の含有量を測定することもできる。

詳細には、接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、以下の (a) 又は (b) の範囲における、下記式 (1) によって算出される固体電解質膜中に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が 0.00% 以上 2.00% 以下であることが好ましく、0.00% 以上 1.00% 以下であることが更に好ましく、0.00% 以上 0.50% 以下であることが一層好ましい。

(a) 固体電解質膜において最表面を起点とし、電極側に向けて厚み方向に

5 μm までの範囲。

(b) 固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

ニッケル元素の原子数比 = (ニッケル元素の原子数) / { (Aで表される金属元素の原子数) + (Bで表される金属元素の原子数) + (Mで表される金属元素の原子数) + (ニッケル元素の原子数) } (1)

[0036] 電子線マイクロアナライザーを用いたニッケル元素の平均含有率の測定方法については、後述の実施例にて説明する。また、電子線マイクロアナライザーによる測定に際しては、必要に応じてSEMやSEM-EDSによる測定から得られるデータ（例えば固体電解質膜の膜厚T等）を参照することができる。

[0037] 本発明の接合体においては、上述の(a)又は(b)のいずれか一方の範囲においてニッケル元素の原子数比が2.00%以下であればよいが、(a)及び(b)の両範囲においてニッケル元素の原子数比が2.00%以下であってもよい。実用上においては、固体電解質膜の膜厚Tに応じて、(a)又は(b)のいずれかの範囲を選択してニッケル元素の原子数比を測定することが望ましい。(a)の範囲を選択する場合、固体電解質膜の膜厚Tは、好ましくは5 μm 以上50 μm 以下、より好ましくは6 μm 以上30 μm 以下、更に好ましくは7 μm 以上15 μm 以下である。固体電解質膜の膜厚Tが5 μm 以上50 μm 以下であれば、(a)の条件で十分な領域を評価することができる。

一方、固体電解質膜の膜厚Tが5 μm 未満又は50 μm 超、より好ましくは6 μm 未満又は30 μm 超、更に好ましくは7 μm 未満又は15 μm 超である場合には、(a)の条件では評価領域が不十分な場合があるため、(b)の範囲においてニッケル元素の原子数比を測定することが好ましい。

[0038] 本発明の接合体は、上述した2つの実施形態のいずれか1つを満足するのみでもよいし、両実施形態を満足してもよい。

[0039] 本発明の接合体は、プロトン伝導性セラミックスのプロトン伝導性とプロ

トン輸率の低下が抑制されているため、燃料電池や水電解セルなどの電気化学セルに好適に用いることができる。また、本発明の接合体を含む電気化学セルは、各種電気化学デバイスに好適に用いることができる。

[0040] 次に、本発明の接合体の好ましい製造方法について説明する。本発明の接合体の好ましい製造方法は以下の工程に大別される。

- ・電極を成形する工程。
- ・固体電解質膜の前駆体である塗膜を形成する工程。
- ・前記塗膜を焼成して固体電解質膜を形成する工程。

[0041] <電極を形成する工程>

本工程においては、プロトン伝導性セラミックスと添加剤とを混合して電極を成形する。

前記プロトン伝導性セラミックスの種類に特に制限はなく、従来知られている各種のプロトン伝導性セラミックスを用いることができる。接合体のプロトン伝導性を高める観点からは、本発明の接合体を構成する固体電解質膜が含み得るプロトン伝導性セラミックスとして上述したものから選択することが好ましい。

[0042] 前記添加剤は、コア部と、該コア部の表面に位置し且つ酸化物からなる被覆部とを備える。

前記添加剤のコア部は、遷移金属の酸化物からなる。なかでもニッケル、コバルト等の第一遷移元素の酸化物又は銀、イリジウム等の貴金属元素の酸化物が好ましく、NiOがより好ましい。これらの金属酸化物は、焼成時に固体電解質膜の焼結助剤としての効果、及びプロトン伝導性を向上させる効果を有するからである。

[0043] 前記添加剤の被覆部を構成する酸化物としては、各種金属酸化物が挙げられる。より具体的には、前記添加剤の被覆部はZr、Mo、Ceよりなる群から選択される少なくとも一種の金属元素の酸化物を含むことが更に好ましい。これらの金属元素の酸化物を前記添加剤の被覆部が含むことによって、焼成時において、添加剤のコア部に含まれるニッケル元素の固体電解質膜

への熱拡散を抑制し、その結果として固体電解質膜における高抵抗のNi化合物、例えば組成式 AM_2NiO_5 で表される酸化物の生成量を抑制することができる。

[0044] 添加剤の被覆部が有する上述の効果が十分に奏されるためには、添加剤コア部を構成する遷移金属の酸化物1gあたりの被覆部を構成する金属元素のmol数が $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 以上 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 以上 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以下であることが好ましく、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 以上 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以下であることが更に好ましい。

[0045] 添加剤が上述のような金属酸化物からなる被覆部を有するか否かの判定は、例えば透過型電子顕微鏡を使用し、加速電圧20kV、倍率4000倍にて添加剤の断面を観察することによって行うことができる。

[0046] コア部の表面に金属酸化物からなる被覆部が形成された添加剤は、好ましくは、コア部の表面に金属元素を含む溶液を付着させ、次いで加熱することで製造される。

前記溶液に含まれる金属元素は、金属酸化物として含まれていてもよいし、金属酸化物以外の金属化合物として含まれ、加熱時に金属酸化物に変換されるものであってもよい。このような例としては、 $ZrO(CH_3COO)_2$ 、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 、 $Ce(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$ 等を挙げることができる。

[0047] 前記溶液に含まれる溶媒は、溶液に含まれる金属化合物を溶解できることが、添加剤のコア部表面に形成される被覆部の厚みをより均一にする観点から好ましい。このような溶媒としては、水；メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類；N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコール等のエーテル系溶媒が挙げられ、これらを単独で又は複数を組み合わせて用いることができる。

[0048] また、前記溶液に含まれる溶媒は、溶解性に加えて、加熱時に揮発する程

度の沸点を有していることも好ましい。より具体的には、前記溶液に含まれる溶媒の沸点は200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、120℃以下であることが更に好ましい。一方、前記溶媒の沸点は70℃以上であることが、ハンドリングを容易にする観点から好ましい。

[0049] 上述の観点から、溶液に含まれる溶媒として水及びエタノールよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、水を用いることより好ましい。

[0050] 溶液を添加剤のコア部表面に付着させる方法としては、例えば、塗布液に添加剤のコア部となる遷移金属酸化物を含浸させる方法が挙げられる。

[0051] コア部の表面に溶液が付着した添加剤を加熱する際の加熱温度は、溶液に含まれる金属元素の種類にもよるが、例えば200℃以上1300℃以下とすることが好ましく、300℃以上1200℃以下とすることがより好ましく、400℃以上1100℃以下とすることが更に好ましい。加熱温度を200℃以上に設定することによって、溶液に含まれる溶媒を十分に揮発除去することができ、また溶液に含まれる金属化合物を金属酸化物へと変換することができる。一方、加熱温度を1300℃以下に設定することによって、加熱の際の副反応の進行を効果的に抑制することができる。

[0052] コア部の表面に溶液が塗布された添加剤を加熱する際の加熱雰囲気特に制限はなく、空気等の酸化雰囲気、水素等の還元雰囲気、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気のいずれであってもよい。コストや安全性の観点からは、空気雰囲気又は窒素雰囲気であることが好ましい。溶液に含まれる金属化合物を加熱によって金属酸化物に変換する場合、該変換反応を円滑に進行させるため、酸化雰囲気下で加熱することが好ましい。

[0053] また、コア部の表面に溶液が塗布された添加剤を加熱する際の加熱時間は、好ましくは0.25時間以上3時間以下、より好ましくは0.5時間以上2時間以下、更に好ましくは0.75時間以上1時間以下である。加熱時間を0.25時間以上に設定することによって、溶液に含まれる溶媒を十分に

揮発除去することができ、また溶液に含まれる金属化合物を金属酸化物へと変換することができる。一方、加熱時間を3時間以下に設定することは、経済性の点で有利である。

[0054] 添加剤の粒径は0.2 μm 以上20.0 μm 以下であることが好ましく、0.3 μm 以上7.0 μm 以下であることがより好ましく、0.5 μm 以上5.0 μm 以下であることが更に好ましい。ハンドリング性の観点から、添加剤の粒径が0.2 μm 以上であることが好ましい。また、添加剤の粒径が20.0 μm 以下であることによって、電極表面の凹凸が少なくなる。

[0055] 添加剤のコア部の粒径は0.2 μm 以上20.0 μm 以下であることが好ましく、0.3 μm 以上7.0 μm 以下であることがより好ましく、0.5 μm 以上5.0 μm 以下であることが更に好ましい。コア部の粒径が0.2 μm 以上であることによって、コア部の表面に溶液を付着しやすくなる。また、コア部の粒径が20.0 μm 以下であることによって、電極表面の凹凸が少なくなる。

上述の添加剤及びそのコア部の粒径とは、レーザー回折散乱式粒子径分布測定によって得られるMA(面積平均径)のことである。

なお、被覆部の厚みは添加剤の粒径に対して小さく、被覆前後で粒径に差は見られない。

[0056] プロトン伝導性セラミックスと添加剤との混合は、湿式又は乾式で行うことができるが、乾式で行うことが、簡便性の観点から好ましい。また、混合は例えばボールミルを用いて行うことができる。

プロトン伝導性セラミックスと添加剤との混合比(プロトン伝導性セラミックスの質量/添加剤の質量)は0.11以上1.50以下であることが好ましく、0.25以上1.00以下であることがより好ましく、0.40以上0.70以下であることが更に好ましい。前記混合比を上述の範囲に設定することによって、被覆部の厚みを上述の好ましい範囲とすることが容易になる。

[0057] プロトン伝導性セラミックスと添加剤とを混合した後、焼成することによ

って電極を成形する。焼成温度は 900°C 以上 1300°C 以下とすることが好ましく、 950°C 以上 1250°C 以下とすることがより好ましく、 1000°C 以上 1200°C 以下とすることが更に好ましい。また、焼成時間は1時間以上20時間以下とすることが好ましく、5時間以上18時間以下とすることがより好ましく、10時間以上15時間以下とすることが更に好ましい。焼成温度及び焼成時間を上述の範囲に設定することによって、プロトン伝導性セラミックスと NiO が反応することなくペレットが十分に焼締まり、 AM_2NiO_5 及び M_2O_3 の生成を抑制した電極を成形することができる。

[0058] プロトン伝導性セラミックスと添加剤との混合粉を焼成する際の加熱雰囲気特に制限はなく、空気等の酸化雰囲気、水素等の還元雰囲気、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気のいずれであってもよい。コストや安全性の観点からは、空気雰囲気又は窒素雰囲気であることが好ましい。

[0059] 焼成は、プロトン伝導性セラミックスと添加剤との混合粉を焼成皿の上に直接置いて実施してもよいし、焼成皿の上に前記混合粉とは別の粉末を敷き詰め、その上に前記混合粉を置いて実施してもよい。別の粉末としては、組成式 $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ で表されるプロトン伝導性セラミックスと、A元素を含む塩との混合物、すなわちA元素がプロトン伝導性セラミックスよりも過剰に含まれる混合物を用いることが好ましい。これによって、後述する実施例において示すとおり、焼成時における AM_2NiO_5 や M_2O_3 などの副生成物の生成をより効果的に抑制することができる。

かかる効果をより顕著にする観点から、前記A元素を含む塩としては、炭酸塩を好ましく用いることができる。例えば、A元素がバリウムである場合、A元素を含む塩としては炭酸バリウムを用いることが好ましい。また前記混合物は、プロトン伝導性セラミックスよりもA元素を0.5モル%以上過剰に含むことが好ましい。

[0060] <固体電解質膜の前駆体である塗膜を形成する工程>

上述のようにして成形した電極の片面に、前記プロトン伝導性セラミックスと同種又は異種のプロトン伝導性セラミックスを含むスラリーを塗布して

塗膜を形成する。塗布の方法に特に制限はなく、従来知られている種々の方法を用いることができる。そのような方法として、例えばスピコート法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレー法、インクジェット法等を挙げることができる。なかでもスピコート法を用いることが、簡易で膜厚制御も容易であるために好ましい。

[0061] 前記スラリーに含まれるプロトン伝導性セラミックスは、電極に含まれるプロトン伝導性セラミックスと同種であっても異種であってもよいが、同種のプロトン伝導性セラミックスであることが、得られる接合体のプロトン伝導性を高める観点から好ましい。

[0062] 前記スラリーは、プロトン伝導性セラミックスを分散媒に分散させたものである。分散媒としては、 α -テルピネオールを用いることが好ましい。 α -テルピネオールは、後述するエチルセルロース等の樹脂に対して優れた溶解度を示すからである。

[0063] 前記スラリーには、プロトン伝導性セラミックス及び分散媒以外の成分を配合してもよい。そのような成分としては、例えばエチルセルロース等の樹脂を挙げることができる。樹脂を配合することには、固体電解質膜の密度を向上させるという利点がある。

[0064] 前記スラリーの塗布をスピコート法で実施する場合、その回転数は特に限定されず、目的とする膜厚や分散媒の種類に応じて適宜選択することができる。スピコート法の時間も、特に限定されない。

[0065] 前記スラリーを電極の片面に塗布して塗膜を得た後、必要に応じて加熱乾燥を行い、分散媒や樹脂を揮発させてもよい。この場合、加熱温度及び加熱時間は、分散媒や樹脂の種類に応じて適宜選択することができるが、例えば200℃以上1000℃以下とすることが好ましく、500℃以上800℃以下とすることがより好ましい。加熱乾燥の時間も、特に限定されず、例えば1時間以上3時間以下とすることができる。加熱は、水分を含まず酸素を含む雰囲気下での実施であればよく、例えば乾燥空気雰囲気下で実施することが好ましい。

[0066] <塗膜を焼成して固体電解質膜を形成する工程>

次いで、上述のようにして得た塗膜を焼成して、固体電解質膜を形成する。焼成は酸素含有雰囲気下で実施する。酸素含有雰囲気下は、10体積%以上30体積%以下の酸素を含有する雰囲気下で実施することが好ましい。酸素含有率を上述の範囲内に設定することによって、酸素欠損量を仕込み比から変化させずに固体電解質膜を形成することができる。

[0067] 塗膜を焼成する温度は500℃以上2000℃以下とすることが好ましく、1000℃以上1800℃以下とすることがより好ましく、1400℃以上1600℃以下とすることが更に好ましい。また、塗膜を焼成する時間は2時間以上20時間以下とすることが好ましく、5時間以上18時間以下とすることがより好ましく、10時間以上15時間以下とすることが更に好ましい。焼成温度及び焼成時間を上述の範囲に設定することによって、十分にプロトン伝導性セラミックスを結晶化させ固体電解質膜の密度を上げることができる。

[0068] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。

[0069] 本発明の上記の実施形態は、以下の技術思想を包含するものである。

[1] 組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ （Aは2価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、BはCe及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。）で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法によって元素マッピングした際に得られる画像において、以下の（a）又は（b）の範囲に観察される、組成式 AM_2NiO_5 で表される酸

化物と M_2O_3 で表される酸化物との観察した視野全体に占める合計面積比が30.0%以下である、接合体。

(a) 前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に5 μm までの範囲。

(b) 前記固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

[2] 組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (Aは2価の陽イオンとなり得る元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、BはCe及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。)で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式(1)によって算出される以下の(a)又は(b)の範囲における固体電解質膜中に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が0.00%以上2.00%以下である、接合体。

(a) 前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に5 μm までの範囲。

(b) 前記固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

ニッケル元素の原子数比 = (ニッケル元素の原子数) / { (Aで表される金属元素の原子数) + (Bで表される金属元素の原子数) + (Mで表される金属元素の原子数) + (ニッケル元素の原子数) } (1)

[3] 前記接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式(2)によって算出される、前記固体電解質膜の最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に1 μm までの範囲に含ま

れる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が、前記固体電解質膜と前記電極の界面を起点とし、前記固体電解質膜側に向けて $1\ \mu\text{m}$ までの範囲に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比よりも小さい、[1] 又は [2] に記載の接合体。

ニッケル元素の原子数比 = (ニッケル元素の原子数) / { (A で表される金属元素の原子数) + (B で表される金属元素の原子数) + (M で表される金属元素の原子数) + (ニッケル元素の原子数) } (2)

[4] 前記固体電解質膜が、Zr、Mo、Ce よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含む、[1] ないし [3] のいずれか一項に記載の接合体。

[5] 前記電極が、前記固体電解質膜に含まれるプロトン伝導性セラミックスと同じ組成式で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む、[1] ないし [4] のいずれか一項に記載の接合体。

[6] 前記プロトン伝導性セラミックスが、組成式 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M は 3 価の希土類元素及び In よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表される、[1] ないし [5] のいずれか一項に記載の接合体。

[7] [1] ないし [6] のいずれか一項に記載の接合体を含む、電気化学セル。

[8] [7] に記載の電気化学セルを備えた電気化学デバイス。

[9] プロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体の製造方法であって、

前記プロトン伝導性セラミックスと添加剤とを混合して電極を成形する工程と、

前記電極の片面に、前記プロトン伝導性セラミックスと同種又は異種のプロトン伝導性セラミックスを含むスラリーを塗布して塗膜を形成する工程と

、
前記塗膜を酸素含有雰囲気下で焼成して、前記固体電解質膜を形成する工程と、を備え、

前記添加剤が、コア部と、該コア部の表面に位置し且つ酸化物からなる被覆部とを備える、接合体の製造方法。

[10] 前記コア部の表面に金属元素を含む溶液を付着させ、次いで加熱することで、該コア部の表面に金属酸化物からなる前記被覆部が形成された前記添加剤を得る、[9]に記載の製造方法。

[11] 前記コア部が酸化ニッケルを含む、[9]又は[10]に記載の製造方法。

[12] 前記酸化物がZr、Mo、Ceよりなる群から選択される少なくとも一種の金属元素の酸化物を含む、[9]ないし[11]のいずれか一項に記載の製造方法。

[13] 前記プロトン伝導性セラミックスが、組成式 $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ （Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。）で表される、[9]ないし[12]のいずれか一項に記載の製造方法。

実施例

[0070] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0071] [実施例1]

(添加剤の製造)

オキシ酢酸ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製 ジルコゾールZA-30、54.2mg）と水（9mL）とを混合し、溶液を調製した。次いで、この溶液にNiO（10g）を加え、攪拌しながら120℃で加熱して水を揮発させた。このようにして得られた残渣を大気雰囲気下、550℃で1時間加熱することによって、ジルコニウム酸化物からなる被覆部、及

びNiOからなるコア部を有する添加剤の粉末を得た。

得られた添加剤の粉末の粒径は $1.98\mu\text{m}$ 、添加剤コア部を構成する遷移金属の酸化物(NiO)1gあたりの被覆部を構成する金属元素のmol数は $1.92\times 10^{-5}\text{mol}$ であった。

(電極の成形)

このようにして得た添加剤3gと、ペロブスカイト構造を有するプロトン伝導性セラミックスである $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ の粉末2gと、を乾式で混合した。この混合粉を、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ と炭酸バリウムとの混合物($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ よりもBa元素を1モル%過剰に含む)を敷き詰めた焼成皿の上に静置し、大気雰囲気下、 1000°C で10時間焼成することで電極を成形した。

(塗膜の形成)

次いで、電極の片面に、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ の粉末(1質量部)、エチルセルロース(0.04質量部)、及び α -テルピネオール(0.96質量部)からなるスラリーを塗布して塗膜を形成させた。該スラリーの塗布はスピンコート法によって実施した。

(固体電解質膜の形成)

塗膜を形成した後、 600°C で1時間加熱してエチルセルロース及び α -テルピネオールを除去し、次いで乾燥空気雰囲気下、 1500°C で10時間焼成することによって固体電解質膜を形成し、接合体を得た。

[0072] (SEMによる観察)

接合体の厚み方向に沿う断面をSEMによって観察し反射電子像を得た。該反射電子像を図1に示す。図1においては、NiOを含む領域1が図面上方に観察されている。後述するように、領域1は電極に含まれる領域であるため、電極がニッケル元素を含んでいることが分かる。領域1上の点のうち、固体電解質膜の最表面4から最も近い点を通り、且つ接合体の厚み方向に垂直な直線Lを引き、直線Lを境界として図面上方を電極2、図面下方を固体電解質膜3とみなした。

次いで、固体電解質膜の最表面 4 上の点を 3 点任意に選び、選ばれた各点と直線 L との距離を測定した。そして、それらの相加平均をとることで膜厚 T を算出した。得られた膜厚 T を表 1 に示す。

[0073] (SEM-EDS による観察)

組成式 BaY_2NiO_5 で表される酸化物の面積比 (%) を次のようにして算出した。

最初に、図 1 に示す反射電子像において観察されている、固体電解質膜の最表面 4 を示す曲線を、電極側に向けて厚み方向に $5\mu m$ 平行移動させることで、仮想上の曲線 5 を得た。固体電解質膜の最表面 4 と曲線 5 とで挟まれた範囲 (範囲 6) が、固体電解質膜の最表面 4 を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に $5\mu m$ までの範囲であり、この範囲内において、組成式 BaY_2NiO_5 で表される酸化物と Y_2O_3 で表される酸化物の面積比を測定した。

次いで、SEM-EDS によって元素マッピングすることで、イットリウム (Y) で元素マッピングされた画像を得た。この画像において、範囲 6 の範囲内に観察される、組成式 BaY_2NiO_5 と Y_2O_3 で表される酸化物の面積 S_1 と範囲 6 の面積 S_2 をそれぞれ測定し、それらの比 S_1/S_2 に 100 を乗ずることで、組成式 BaY_2NiO_5 で表される酸化物と Y_2O_3 で表される酸化物の合計面積比 (%) を算出した。

また、固体電解質膜中の添加剤の被覆部由来の元素 (Zr、Mo、Ce) の含有率についても、これらの元素それぞれでマッピングされた画像を用いることで測定した。以上の測定結果を表 1 に示す。固体電解質膜中の添加剤の被覆部由来の Zr の含有率は、プロトン伝導性セラミックス由来の Zr と添加剤由来の Zr の判別が不可能なため、「測定不可」と記載した。

なお、上述の方法では固体電解質膜の最表面 4 を電極側に向けて厚み方向に $5\mu m$ だけ平行移動させたものを曲線 5 としたが、 $5\mu m$ に代えて $0.3T$ (ただし、T は固体電解質膜の膜厚である。) だけ平行移動したものを曲線 5 とし、以下同様にして面積比 (%) を算出してもよい。

[0074] (電子線マイクロアナライザーによる測定)

接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定した。次いで、上述したように、固体電解質膜の最表面4を電極側に向けて厚み方向に $5\mu\text{m}$ だけ平行移動させたものを曲線5とし、固体電解質膜の最表面4と曲線5とで挟まれた範囲を範囲6とした。そして、範囲6の範囲内において測定点を3点無作為に選択し、各測定点におけるニッケル元素の原子数比の相加平均を算出した。

また固体電解質膜において最表面4を起点とし、電極側に向けて厚み方向に $1\mu\text{m}$ までの範囲の中から測定点を1点無作為に選択した。次いで、この測定点においてニッケル元素の原子数比を測定し、その値を固体電解質膜の最表面におけるニッケル元素の原子数比とした。同様に、直線Lを起点とし、固体電解質膜側に向けて $1\mu\text{m}$ までの範囲の中から測定点を1点無作為に選択した。次いで、この測定点においてニッケル元素の原子数比を測定し、その値を固体電解質膜と電極との界面におけるニッケル元素の原子数比とした。これらの結果を表1に示す。

なお、前記各測定点におけるニッケル元素の原子数比は、上記式(1)又は(2)を用いて算出した。

[0075] [実施例2]

オキシ酢酸ジルコニウムに代えて $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (キシダ化学社製、 0.226g)を用いて溶液を調製し、添加剤の被覆部をモリブデン酸化物からなるものにした以外は実施例1と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表1に示す。

また、実施例2で製造された添加剤の粉末の粒径は $2.80\mu\text{m}$ 、添加剤コア部を構成する遷移金属の酸化物(NiO) 1g あたりの被覆部を構成する金属元素の mol 数は $1.34 \times 10^{-4}\text{mol}$ であった。

[0076] [実施例3]

オキシ酢酸ジルコニウムに代えて $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (キシダ化学社製、 0.061g)を用いて溶液を調製し、添加剤の被覆部をセリウ

ム酸化物からなるものにした以外は実施例 1 と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表 1 に示す。なお、表 1 中の固体電解質膜に関する「—」は未測定を表す。

また、実施例 3 で製造された添加剤の粉末の粒径は $2.49\text{ }\mu\text{m}$ 、添加剤コア部を構成する遷移金属の酸化物 1 g あたりの被覆部を構成する金属元素の mol 数は $1.92 \times 10^{-5}\text{ mol}$ であった。

[0077] [実施例 4]

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ の粉末と NiO からなるコア部を有する添加剤を湿式混合した点と、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ の粉末と炭酸バリウムとの混合物を焼成皿に敷き詰めなかった点以外は、実施例 1 と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表 2 に示す。なお、表 2 中の固体電解質膜に関する「—」は未測定を表す。

[0078] [実施例 5]

$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ の粉末と NiO からなるコア部を有する添加剤を湿式混合した点以外は、実施例 1 と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表 2 に示す。なお、表 2 中の固体電解質膜に関する「—」は未測定を表す。

[0079] [実施例 6]

NiO からなるコア部を有する添加剤の粒径を $1.76\text{ }\mu\text{m}$ に変えた点以外は、実施例 1 と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表 2 に示す。なお、表 2 中の固体電解質膜に関する「—」は未測定を表す。

[0080] [比較例 1]

被覆部を備えた添加剤の代わりに、被覆部を有しない NiO を添加剤として用いた以外は実施例 1 と同様にして、接合体を得た。得られた接合体の各種測定値を表 1 に示す。

[0081]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
添加剤	被覆部	ジルコニウム酸化物	モリブデン酸化物	セリウム酸化物	—
	コア部	NiO	NiO	NiO	NiO
電極	プロトン伝導性セラミックス	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}
	ニッケル元素の有無	有	有	有	有
	プロトン伝導性セラミックス	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}
	膜厚 T (μm)	20	20	10	20
固体電解質膜	添加剤由来のZrの含有率 (%)	測定不可	0.0	0.0	0.0
	添加剤由来のMoの含有率 (%)	0.0	8.6	0.0	0.0
	添加剤由来のCeの含有率 (%)	0.0	0.0	3.2	0.0
	(a)又は(b)の範囲におけるBaY ₂ NiO ₆ とY ₂ O ₃ の合計面積比(%)	0.0	0.0	0.0	31.1
	(a)又は(b)の範囲におけるニッケル元素の原子数比 (%)	1.05	0.69	—	3.37
	電極との界面におけるニッケル元素の原子数比 (%)	1.13	0.11	—	2.45
	最表面におけるニッケル元素の原子数比 (%)	0.96	1.01	—	0.61

[0082]

[表2]

添加剤	被覆部 コゾ部	実施例4		実施例5		実施例6	
		ジルコニウム酸化物		ジルコニウム酸化物		ジルコニウム酸化物	
電極	プロトン伝導性セラミックス	NiO		NiO		NiO	
		BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}		BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}		BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	
		有		有		有	
	プロトン伝導性セラミックス	BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}		BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}		BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{2.9}	
		20		20		20	
		測定不可		測定不可		測定不可	
固体電解質膜	添加剤由来のZrの含有率 (%)	0.0		0.0		0.0	
	添加剤由来のMoの含有率 (%)	0.0		0.0		0.0	
	添加剤由来のCeの含有率 (%)	0.0		0.0		0.0	
	(a)又は(b)の範囲における BaY ₂ NiO ₅ とY ₂ O ₃ の合計面積比(%)	15.8		13.3		25.5	
	(a)又は(b)の範囲における ニッケル元素の原子数比 (%)	—		—		—	
	電極との界面における ニッケル元素の原子数比 (%)	—		—		—	
	最表面における ニッケル元素の原子数比 (%)	—		—		—	

[0083] 表1及び2に示す結果から明らかとなり、各種金属酸化物からなる被覆部を有する添加剤を用いて製造された実施例1～3の接合体は、いずれも固体電解質膜においてBaY₂NiO₅及びY₂O₃が観測されなかったことから、高いプロトン伝導性を有することが期待される。また、実施例4～6の接合体についても、BaY₂NiO₅とY₂O₃の合計面積比がいずれも30%以下であったことから、高いプロトン伝導性を有することが期待される。一方、比較例1の接合体においてはBaY₂NiO₅とY₂O₃の合計面積比が30

%超であり、高いプロトン伝導性を期待することはできない。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、固体電解質膜中のプロトン伝導性セラミックスとニッケル元素との反応を抑制した接合体及びその製造方法が提供される。

請求の範囲

[請求項1] 組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (Aは2価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、BはCe及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型X線分光法によって元素マッピングした際に得られる画像において、以下の(a)又は(b)の範囲に観察される、組成式 AM_2NiO_5 で表される酸化物と M_2O_3 で表される酸化物との観察した視野全体に占める合計面積比が30.0%以下である、接合体。

(a) 前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に5 μm までの範囲。

(b) 前記固体電解質膜の膜厚をTとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に0.3Tまでの範囲。

[請求項2] 組成式 $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (Aは2価の陽イオンとなり得る金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、BはCe及びZrよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、

前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と

、を備える接合体であって、

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式（１）によって算出される以下の（ａ）又は（ｂ）の範囲における固体電解質膜中に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が０．００％以上２．００％以下である、接合体。

（ａ）前記固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に５μmまでの範囲。

（ｂ）前記固体電解質膜の膜厚をＴとしたとき、該固体電解質膜において最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に０．３Ｔまでの範囲。

ニッケル元素の原子数比＝（ニッケル元素の原子数）／｛（Ａで表される金属元素の原子数）＋（Ｂで表される金属元素の原子数）＋（Ｍで表される金属元素の原子数）＋（ニッケル元素の原子数）｝（１）

[請求項３]

前記接合体の厚み方向に沿う断面を、電子線マイクロアナライザーで測定したときに、下記式（２）によって算出される、前記固体電解質膜の最表面を起点とし、前記電極側に向けて厚み方向に１μmまでの範囲に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比が、前記固体電解質膜と前記電極の界面を起点とし、前記固体電解質膜側に向けて１μmまでの範囲に含まれる金属元素に対するニッケル元素の原子数比よりも小さい、請求項１又は２に記載の接合体。

ニッケル元素の原子数比＝（ニッケル元素の原子数）／｛（Ａで表される金属元素の原子数）＋（Ｂで表される金属元素の原子数）＋（Ｍで表される金属元素の原子数）＋（ニッケル元素の原子数）｝（２）

[請求項４]

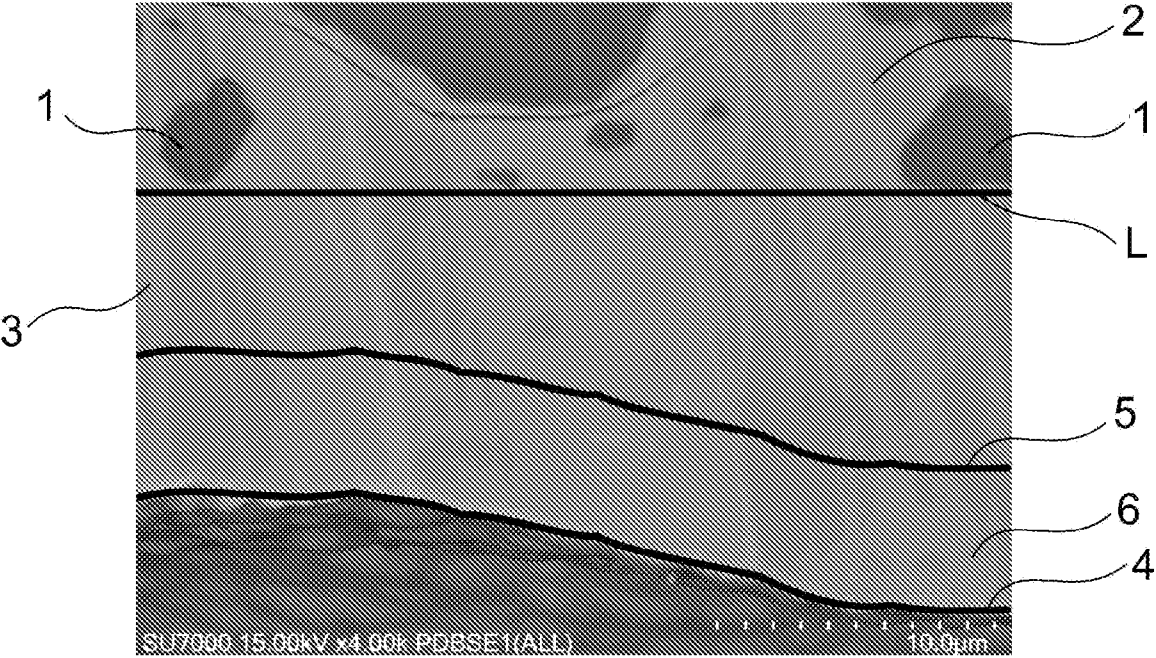
前記固体電解質膜が、Ｚｒ、Ｍｏ、Ｃｅよりなる群から選択される少なくとも１種類の元素を含む、請求項１又は２に記載の接合体。

- [請求項5] 前記電極が、前記固体電解質膜に含まれるプロトン伝導性セラミックスと同じ組成式で表されるプロトン伝導性セラミックスを含む、請求項1又は2に記載の接合体。
- [請求項6] 前記プロトン伝導性セラミックスが、組成式 $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (Mは3価の希土類元素及びInよりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < \delta < 0.5$ を満たす。) で表される、請求項1又は2に記載の接合体。
- [請求項7] 請求項1又は2に記載の接合体を含む、電気化学セル。
- [請求項8] 請求項7に記載の電気化学セルを備えた電気化学デバイス。
- [請求項9] プロトン伝導性セラミックスを含む固体電解質膜と、
前記固体電解質膜の一面側に位置し且つニッケル元素を含む電極と、
を備える接合体の製造方法であって、
前記プロトン伝導性セラミックスと添加剤とを混合して電極を成形する工程と、
前記電極の片面に、前記プロトン伝導性セラミックスと同種又は異種のプロトン伝導性セラミックスを含むスラリーを塗布して塗膜を形成する工程と、
前記塗膜を酸素含有雰囲気下で焼成して、前記固体電解質膜を形成する工程と、を備え、
前記添加剤が、コア部と、該コア部の表面に位置し且つ酸化物からなる被覆部とを備える、接合体の製造方法。
- [請求項10] 前記コア部の表面に金属元素を含む溶液を付着させ、次いで加熱することで、該コア部の表面に金属酸化物からなる前記被覆部が形成された前記添加剤を得る、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記コア部が酸化ニッケルを含む、請求項9又は10に記載の製造方法。
- [請求項12] 前記酸化物がZr、Mo、Ceよりなる群から選択される少なくとも

も 1 種の金属元素の酸化物を含む、請求項 9 又は 10 に記載の製造方法。

[請求項13] 前記プロトン伝導性セラミックスが、組成式 $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (Mは3価の希土類元素及びⅠnよりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素を表し、 δ は酸素欠損量を表し、 $0 < x < 1$ 、 $0.0 < \delta < 0.5$ を満たす。)で表される、請求項 9 又は 10 に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1213(2016.01)i; **C04B 35/01**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2021.01)i; **C25B 9/00**(2021.01)i; **C25B 9/23**(2021.01)i; **C25B 11/047**(2021.01)i; **C25B 13/04**(2021.01)i; **C25B 13/07**(2021.01)i; **H01M 8/12**(2016.01)i; **H01M 8/124**(2016.01)i; **H01M 8/1253**(2016.01)i; **H01M 8/126**(2016.01)i

FI: H01M8/1213; C04B35/01; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; C25B11/047; C25B13/04 301; C25B13/07; H01M8/12 101; H01M8/124; H01M8/1253; H01M8/126

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)

H01M8/1213; C04B35/01; C25B1/04; C25B9/00; C25B9/23; C25B11/047; C25B13/04; C25B13/07; H01M8/12; H01M8/124; H01M8/1253; H01M8/126

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-068195 A (PANASONIC IP MAN CORP) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0035]-[0167], fig. 1-9	1-8
A	paragraphs [0035]-[0167], fig. 1-9	9-13
X	JP 2018-088384 A (PANASONIC IP MAN CORP) 07 June 2018 (2018-06-07) paragraphs [0021]-[0200], fig. 1-19	1-8
A	paragraphs [0021]-[0200], fig. 1-19	9-13
A	JP 10-021930 A (TOKYO GAS CO LTD) 23 January 1998 (1998-01-23) paragraphs [0021]-[0033], fig. 1-7	1-13
A	JP 2011-514644 A (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 06 May 2011 (2011-05-06) paragraphs [0024]-[0227], fig. 1-4	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 September 2023

Date of mailing of the international search report

19 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/025350

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-068195	A	30 April 2020	US 2020/0124562 A1 paragraphs [0042]-[0169], fig. 1-9	
				EP 3641039 A1	
JP	2018-088384	A	07 June 2018	US 2017/0301925 A1 paragraphs [0039]-[0229], fig. 1-19	
				EP 3236527 A1	
JP	10-021930	A	23 January 1998	(Family: none)	
JP	2011-514644	A	06 May 2011	US 2011/0089028 A1 paragraphs [0047]-[0269], fig. 1-4	
				WO 2009/115319 A1	
				EP 2104165 A1	
				CA 2718954 A1	
				KR 10-2010-0124821 A	
				CN 101978537 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 8/1213(2016.01)i; C04B 35/01(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 11/047(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/124(2016.01)i; H01M 8/1253(2016.01)i; H01M 8/126(2016.01)i FI: H01M8/1213; C04B35/01; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; C25B11/047; C25B13/04 301; C25B13/07; H01M8/12 101; H01M8/124; H01M8/1253; H01M8/126																							
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）） H01M8/1213; C04B35/01; C25B1/04; C25B9/00; C25B9/23; C25B11/047; C25B13/04; C25B13/07; H01M8/12; H01M8/124; H01M8/1253; H01M8/126 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 3 年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 3 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 3 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 3 年													
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年																						
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 3 年																						
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 3 年																						
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 3 年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-068195 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）30.04.2020（2020 - 04 - 30） 段落[0035]-[0167], 図1-9</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落[0035]-[0167], 図1-9</td> <td>9-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-088384 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）07.06.2018（2018 - 06 - 07） 段落[0021]-[0200], 図1-19</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落[0021]-[0200], 図1-19</td> <td>9-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-021930 A（東京瓦斯株式会社）23.01.1998（1998 - 01 - 23） 段落[0021]-[0033], 図1-7</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-514644 A（テクニカル ユニヴァーシティ オブ デンマーク）06.05.2011（2011 - 05 - 06） 段落[0024]-[0227], 図1-4</td> <td>1-13</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	X	JP 2020-068195 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）30.04.2020（2020 - 04 - 30） 段落[0035]-[0167], 図1-9	1-8	A	段落[0035]-[0167], 図1-9	9-13	X	JP 2018-088384 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）07.06.2018（2018 - 06 - 07） 段落[0021]-[0200], 図1-19	1-8	A	段落[0021]-[0200], 図1-19	9-13	A	JP 10-021930 A（東京瓦斯株式会社）23.01.1998（1998 - 01 - 23） 段落[0021]-[0033], 図1-7	1-13	A	JP 2011-514644 A（テクニカル ユニヴァーシティ オブ デンマーク）06.05.2011（2011 - 05 - 06） 段落[0024]-[0227], 図1-4	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2020-068195 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）30.04.2020（2020 - 04 - 30） 段落[0035]-[0167], 図1-9	1-8																					
A	段落[0035]-[0167], 図1-9	9-13																					
X	JP 2018-088384 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）07.06.2018（2018 - 06 - 07） 段落[0021]-[0200], 図1-19	1-8																					
A	段落[0021]-[0200], 図1-19	9-13																					
A	JP 10-021930 A（東京瓦斯株式会社）23.01.1998（1998 - 01 - 23） 段落[0021]-[0033], 図1-7	1-13																					
A	JP 2011-514644 A（テクニカル ユニヴァーシティ オブ デンマーク）06.05.2011（2011 - 05 - 06） 段落[0024]-[0227], 図1-4	1-13																					
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 04.09.2023		国際調査報告の発送日 19.09.2023																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山本 雄一 4X 3123 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																					

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/025350

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-068195	A	30.04.2020	US 2020/0124562 A1 段落[0042]-[0169], 図1-9 EP 3641039 A1	
JP	2018-088384	A	07.06.2018	US 2017/0301925 A1 段落[0039]-[0229], 図1-19 EP 3236527 A1	
JP	10-021930	A	23.01.1998	(ファミリーなし)	
JP	2011-514644	A	06.05.2011	US 2011/0089028 A1 段落[0047]-[0269], 図1-4 WO 2009/115319 A1 EP 2104165 A1 CA 2718954 A1 KR 10-2010-0124821 A CN 101978537 A	