(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4495342号
(P4495342)

(45)発行日　平成22年7月7日(2010.7.7)　(24)登録日　平成22年4月16日(2010.4.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 13/32	(2006.01)	C01B	13/32	
C01B 13/14	(2006.01)	C01B	13/14	Z
C01G 1/02	(2006.01)	C01G	1/02	
C01G 3/00	(2006.01)	C01G	3/00	
C01G 45/00	(2006.01)	C01G	45/00	

請求項の数 9　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-560061 (P2000-560061)
(86)(22)出願日　平成11年7月15日(1999.7.15)
(65)公表番号　特表2002-520248 (P2002-520248A)
(43)公表日　平成14年7月9日(2002.7.9)
(86)国際出願番号　PCT/CA1999/000638
(87)国際公開番号　WO2000/003947
(87)国際公開日　平成12年1月27日(2000.1.27)
審査請求日　平成18年6月29日(2006.6.29)
(31)優先権主張番号　09/116,732
(32)優先日　平成10年7月16日(1998.7.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500213812
ユニバルシテ　ラバル
カナダ国　ジー１ケイ　７ピー４　ケベック，　セイント－フォイ，　シテ　ユニバルシタイル
(74)代理人　100060690
弁理士　瀧野　秀雄
(72)発明者　カリアギュイーン、セルジュ
カナダ国　ジー３ジー　１エー３、ケベック、ラ　セイント－チャールズ、ルー　レガレ、２１５２
(72)発明者　ヴァン　ネステ、アンドレ
カナダ国　ジー１ダブリュー　４ビー６、ケベック、セイント－フォイ、アヴェニュー　ビュープレ、１１２７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属酸化物およびペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造を有する金属酸化物を合成するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造、および所定の理論含有率の酸素を有する金属酸化物を機械合成するための方法であって、前記金属酸化物が、一般式ABO_3のペロブスカイト、一般式［$(ABO_3)_n+C_yO_z$］のペロブスカイト様材料、ペロブスカイトから誘導され、且つ一般式（ABO_{3-x}）を有する非化学量論的化合物、およびペロブスカイト様材料から誘導され、且つ一般式［$(ABO_{3-x})_n+C_yO_z$］を有する非化学量論的化合物

（但し、前記式中、

Ａは、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

Ｂは、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

Ｃは、Ｇａ、Ｉｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｐｂ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を表わし、

ｎは、１と１０の間の整数を表わし、
０＜ｘ＜３であり、
ｙは、１と５の間の整数を表わし、
ｚは、１と５の間の整数を表わす。）
からなる群から選択され、前記方法が、
ａ）前記式中でＡ、ＢおよびＣにより表わされる成分を含有するよう配合された、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、又はシュウ酸塩の形態の出発粉末の混合物に、成分の化学反応を誘発し、それによってＸ線回折法により決定される微小結晶構造を有するペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料の形態の前記金属酸化物を直接機械合成するために充分な高エネルギーミル粉砕を施す段階と、
ｂ）前記金属酸化物に湿った雰囲気下でさらに高エネルギーミル粉砕を施した金属酸化物を得ることによって、段階ａ）において得られた金属酸化物のＢＥＴ比表面積を増大させる段階を含んでなる、方法。

【請求項２】
段階ａ）の高エネルギーミル粉砕が、機械合成される金属酸化物の微小結晶構造および酸素の理論含有率を調節するために、酸化性、中性、又は還元性、及び、加圧下、部分真空下で調節された雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項３】
段階ａ）の雰囲気が、Ｈｅ、Ａｒ、N_2、O_2、H_2、ＣＯ、CO_2、NO_2、NH_3、H_2Sおよびそれらの混合物からなる群から選択されるガスを含んでなることを特徴とする、請求項２に記載の方法。

【請求項４】
段階ｂ）のミル粉砕中に水溶液を金属酸化物に添加して、増湿した金属酸化物を得る段階をさらに含んでなることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項５】
段階ｂ）の高エネルギーミル粉砕が、機械合成される金属酸化物のＢＥＴ比表面積を調節するために、酸化性、中性、又は還元性、及び、加圧下、部分真空下で調節された雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項６】
段階ｂ）の雰囲気が、H_2O、Ｈｅ、Ａｒ、N_2、O_2、H_2、ＣＯ、CO_2、NO_2、NH_3、H_2Sおよびそれらの混合物からなる群から選択されるガスを含んでなることを特徴とする、請求項５に記載の方法。

【請求項７】
機械合成される金属酸化物の最終微細結晶構造を調節するために、出発粉末の一部を選択し、ミル粉砕する段階をさらに含んでなることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項８】
ｃ）段階ｂ）のミル粉砕中に前記金属酸化物に非反応性で請求項４記載の前記水溶液に可溶性である添加剤を添加する段階、および　ｄ）続いて前記可溶性添加剤を洗い落とす段階をさらに含んでなることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項９】
前記金属酸化物に非反応性で前記水溶液に可溶性である添加剤が、ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＲｂＣｌ、ＣｓＣｌ、NH4Cｌ、ＺｎＯ、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項８に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
発明の属する技術分野
本発明は、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造を有する金属酸化物を高エネルギーミル粉砕によって合成するための方法に関する。更に詳細には、出発粉末の混合物に、成分の化学反応を誘発し、それによってＸ線回折法により決定されるペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造の形態の金属酸化物を直接機械合成するために充

分な高エネルギーミル粉砕を施す。

【０００２】

発明の背景

一般に、混合金属酸化物は結晶性化合物であり、それらは天然産出鉱物の一般式および一定の構造タイプの特性によって分類される。ペロブスカイトは、周知のタイプの混合金属酸化物である。ペロブスカイトは、一般式ABO_3（式中、AおよびBはカチオンを表わす）を有する。AおよびB各々に対して１個より多いカチオンが存在してもよい。

【０００３】

もう一つのタイプの金属酸化物は、酸化層を介在させることによって分離された基本ペロブスカイトセルを含んでなる「ペロブスカイト様」材料を包含する。ペロブスカイト様材料は、一般式［$(ABO_3)_n+C_yO_z$］（式中、A、BおよびCは、カチオンを表わす）を有する。A、BおよびC各々に対して１個より多いカチオンが存在してもよい。

【０００４】

置換および化学量論に対するずれによってペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料から誘導されるが、それらのペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造は維持している化合物も知られている。ペロブスカイトから誘導される非化学量論的化合物は一般式（ABO_{3-x}）を有し、ペロブスカイト様材料から誘導される化合物は一般式［$(ABO_{3-x})_n+C_yO_z$］を有する。これらすべての非化学量論的化合物において、異なる原子価を有する金属イオンでAおよびBイオンの両方を置換することによって、式中に整数でない酸素原子数を生じてもよい。$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-x}$および$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-x}$はペロブスカイトから誘導される非化学量論的化合物の例であり、Sr_2FeO_{4-x}および$Sr_3Fe_2O_{7-x}$はペロブスカイト様材料から誘導される非化学量論的化合物の例である。化学量論に対するこうしたずれのその他の例は、酸素が不足したペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料を製造することによって得られる。例えば、ブラウンミラーライト（$ABO_{2.5}$）は、ペロブスカイト（ABO_3）から生成される。

【０００５】

ペロブスカイトおよびペロブスカイト様材料という用語の範囲に属する極めて多数の化合物があることがすぐにわかる。化合物およびそれらの構造は、Ｘ線回折によって同定することができる。

【０００６】

先行技術において、ペロブスカイトおよびペロブスカイト様化合物は、以下の分野：電気触媒、水素添加、脱水素および自動車廃棄ガスの浄化に通常用いられてきた。先行技術において製造されたペロブスカイトおよびペロブスカイト様構造を有する金属酸化物に伴う一つの欠点は、一般に、それらがほぼ$1m^2/g$程度の非常に低いＢＥＴ比表面積（ＳＳ）を示すことである。従って、ペロブスカイトおよびペロブスカイト様構造の金属酸化物は製造するために費用が嵩まず、良好な触媒酸化活性を通常示し、熱的に安定であり、また良好な耐毒性を示すにも拘わらず、貴金属基触媒の代わりに工業汚染の低減または自動車排気物制御の分野に用いられる非常に限られた用途から始まったことがわかった。より高い比表面積のペロブスカイトおよびペロブスカイト様化合物は、故に、触媒、特に、窒素酸化物（NO_x）の選択的還元における触媒、および酸素のカソード還元における電気触媒として大きな可能性を有する。

【０００７】

ペロブスカイトおよびペロブスカイト様材料を製造するための既知の方法には、ゾルーゲル法、共沈、クエン酸錯化、高温分解、噴霧乾燥および冷凍乾燥が挙げられる。これらにおいて、前駆物質は、水酸化物、シアン化物、シュウ酸塩、炭酸塩またはクエン酸塩の形態での金属イオンの混合ゲルまたは共沈などの湿潤法によって製造される。従って、これらの前駆物質に、蒸発または燃焼（ＳＳは１～$4m^2/g$）などの種々の処理、爆発法（ＳＳは$30m^2/g$未満）、プラズマ噴霧乾燥（ＳＳは１０～$20m^2/g$）および冷凍乾燥（ＳＳは１０～$20m^2/g$）を施すことができる。しかし、これらすべての方法に伴う欠点は、いずれも低い比表面積値に至ること、またはこれらが実施するには複雑であ

り、費用が嵩むことである。

【０００８】

ペロブスカイトおよびペロブスカイト様触媒を製造するための最も一般的な方法は、「セラミック」と呼ばれる伝統的な方法である。この方法は、簡単には、成分粉末（酸化物、水酸化物または炭酸塩）を混合すること、およびこうして形成された粉末混合物を焼結して高温にすることに存する。この方法の問題点は、結晶性ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造を得るために、高温（一般には１０００℃より高温）でのか焼が必要であるということである。もう一つの欠点は、低い比表面積値（ＳＳはおよそ１m^2／ｇ）が得られることである。こうした高温加熱法の例は米国特許第５，０９３，３０１号に開示されており、この場合には、触媒に用いられるべきペロブスカイト構造は、粉砕された乾燥粉末混合物を１３００℃で加熱した後に得られる。

【０００９】

１９７９年に発行された米国特許第４，１３４，８５２号（Ｖｏｌｉｎら）は、ペロブスカイト触媒の製造のために必要な成分粉末を、古い言いまわしで、「機械的合金製造すること」によるセラミック法の変型を開示した。実際、この特許は、多少均一な粒子の混合物を得るために従来の粉砕に言及しているが、成分間のいかなる化学反応も示していない。この特許の第７欄、５～８行には、「［ａ］機械的合金製造された粉末は、前駆物質成分が各粒子全体にわたって均質に内部分散されたものである・・・。」と書いてある。従って、この特許に開示された方法の所望のペロブスカイト構造を得るために必要な段階は、「機械的合金製造された」粉末組成物を８００℃より高温に加熱することによるものである（第７欄、６１～６２行）。

【００１０】

今日では、「機械的合金製造」または「機械合成」という表現の使用は、特に、ミル粉砕された化合物の微小構造粒子を生じる高エネルギーミル粉砕方法に関する。従って、周囲温度および圧力下で安定な結晶相からの準安定相、例えば、高温、高圧、または非晶質相の製造にも関する。例えば、高エネルギーミル粉砕または機械的合金製造によるアルミナ（Al_2O_3）の構造変化、セラミック酸化物の製造および安定化ジルコニアの製造は、以下の引用文献にそれぞれすでに開示されている：Ｐ．Ａ．Ｚｉｅｌｉｎｓｋｉ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｒｅｓ．，１９９３，Ｖｏｌ．８．ｐ２９８５－２９９２；Ｄ．Ｍｉｃｈｅｌ ｅｔ ａｌ．，Ｌａ ｒｅｖｕｅ ｄｅ ｍｅｔａｌｌｕｒｇｉｅ－ＣＩＴ／Ｓｃｉｅｎｃｅｓ ｅｔ Ｇｅｎｉｅｓ ｄｅｓ ｍａｔｅｒｉａｕｘ，Ｆｅｂ．１９９３；およびＤ．Ｍｉｃｈｅｌ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｅｒａｍ．Ｓｏｃ．，１９９３，Ｖｏｌ７６，ｐ２８８４－２８８８。Ｍａｔ．Ｔｒａｎｓ．，ＪＩＭ，１９９５，Ｖｏｌ ３６，（１９９５）ｐ１９８－２０９におけるＥ．Ｇａｆｆｅｔらによる発表は、主題の概要を提供するものである。

【００１１】

しかし、たとえこれらの論文が高エネルギーミル粉砕を開示していたとしても、これらの著者は、これらの出発生成物を一つの相から別の相に変化させることができただけであった。従って、ミル粉砕により得られる生成物は、同じ構造のままである。さらに、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料の製造を開示しているものはない。

【００１２】

ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造を有する金属酸化物を製造するための低コストで簡単な方法に対する要望が、現在も依然としてある。さらに、当該技術分野において既知の上述のすべての方法によって製造されたペロブスカイトおよびペロブスカイト様金属酸化物は、微小結晶構造を有さない。従って、高い比表面積を伴うペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造を有する金属酸化物、およびこうした化合物を合成するための方法に対する要望もある。

【００１３】

発明の要約

本発明の目的は、上述の要望を満足させる金属酸化物を製造するための方法を提案する

ことである。

【００１４】

本発明によるその目的は、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造および所定の理論含有率の酸素を有する金属酸化物を機械合成するための方法であって、前記金属酸化物が、一般式ＡＢＯ3のペロブスカイト、一般式［ABO_3）$_n$＋C_yO_z］のペロブスカイト様材料、ペロブスカイトから誘導され、且つ一般式（ABO_{3-x}）を有する非化学量論的化合物、およびペロブスカイト様材料から誘導され、且つ一般式［（ABO_{3-x}）$_n$＋C_yO_z］を有する非化学量論的化合物（式中、

● Ａは、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

● Ｂは、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、ＩｒＰｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

● Ｃは、Ｇａ、Ｉｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｐｂ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を表わし、

● ｎは、１と１０の間の整数を表わし、

● ０＜ｘ＜３であり、

● ｙは、１と５の間の整数を表わし、

● ｚは、１と５の間の整数を表わす）からなる群から選択され、

前記方法が、式中でＡ、ＢおよびＣにより表わされる成分を含有するよう配合された出発粉末の混合物に、成分の化学反応を誘発し、それによってＸ線回折法により決定される微小結晶構造を有するペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料の形態の前記金属酸化物を直接機械合成するために充分な高エネルギーミル粉砕を施す段階を含んでなる、方法を用いて達成される。

【００１５】

本発明の好ましい変型によると、高エネルギーミル粉砕は、機械合成される金属酸化物の微小結晶構造および酸素の理論含有率を調節するように調節された雰囲気下で行われる。調節された雰囲気は、好ましくは、Ｈｅ、Ａｒ、N_2、O_2、H_2、ＣＯ、CO_2、NO_2、NH_3、H_2Sおよびそれらの混合物からなる群から選択されるガスを含んでなる。

【００１６】

本発明のもう一つの好ましい変型において、本方法は、機械合成される金属酸化物の微小結晶構造を調節することに関連する部分に、出発粉末を選択し、ミル粉砕する段階をさらに含んでなることを特徴とする。

【００１７】

本発明は、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造、および所定の理論含有率の酸素、ならびに高いＢＥＴ比表面積を有する金属酸化物を機械合成するための方法であって、前記金属酸化物が、一般式ABO_3のペロブスカイト、一般式［ABO_3）$_n$＋C_yO_z］のペロブスカイト様材料、ペロブスカイトから誘導され、且つ一般式（ABO_{3-x}）を有する非化学量論的化合物、およびペロブスカイト様材料から誘導され、且つ一般式［（ABO_{3-x}）$_n$＋C_yO_z］を有する非化学量論的化合物（式中、

● Ａは、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

● Ｂは、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、ＩｒＰｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、

● Ｃは、Ｇａ、Ｉｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ、Ｐｂ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を表わし、
● ｎは、１と１０の間の整数を表わし、
● ０＜ｘ＜３であり、
● ｙは、１と５の間の整数を表わし、
● ｚは、１と５の間の整数を表わす）からなる群から選択され、
前記方法が、

ａ）式中でＡ、ＢおよびＣにより表わされる成分を含有するよう配合された出発粉末混合物に、成分の化学反応を誘発し、それによってＸ線回折法により決定される微小結晶構造を有するペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料の形態の前記金属酸化物を直接機械合成するために充分な高エネルギーミル粉砕を施す段階、

ｂ）前記金属酸化物にさらに高エネルギーミル粉砕を施して高いＢＥＴ比表面積を有する金属酸化物を得ることによって、段階ａ）において得られた金属酸化物のＢＥＴ比表面積を増大させる段階を含んでなる、方法も提供する。

【００１８】

好ましくは、段階ａ）は、機械合成される金属酸化物の微小結晶構造および酸素の理論含有率を調節するように調節された雰囲気下で行われる。好ましくは、段階ｂ）は、機械合成される金属酸化物のＢＥＴ比表面積を調節するように調節された雰囲気下で行われる。調節された雰囲気は、好ましくは、H_2O、Ｈｅ、Ａｒ、N_2、O_2、H_2、ＣＯ、CO_2、NO_2、NH_3、H_2Sおよびそれらの混合物からなる群から選択されるガスを含んでなる。

【００１９】

本発明によるペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造、所定の理論含有率の酸素、および高いＢＥＴ比表面積を有する金属酸化物を機械合成するための方法は、一つ以上の追加の段階をさらに含んでもよい。もう一つの好ましい実施態様において、本方法は、段階ｂ）のミル粉砕中に少量の水溶液を金属酸化物に添加して、増湿した金属酸化物を得る段階をさらに含んでなる。別の好ましい実施態様において、本方法は、機械合成される金属酸化物の最終微小結晶構造を調節することに関連する部分に、出発粉末を選択し、ミル粉砕する段階をさらに含んでなる。追加の好ましい実施態様において、本方法は、ｃ）：段階ｂ）のミル粉砕中に非反応可溶性添加剤を添加する段階、およびｄ）：前記可溶性添加剤を続いて洗浄し、除去する段階をさらに含んでなる。好ましくは、非反応性可溶性添加剤は、ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＲｂＣｌ、ＣｓＣｌ、NH4Cｌ、ＺｎＯおよびＮａＮＯ3からなる群から選択される。

【００２０】

ペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造を有し、３．１と８２．５m^2／ｇの間のＢＥＴ比表面積を有する金属酸化物を提供することも本発明の目的であり、この金属酸化物は、上述の方法のうちいずれか一つを用いて得られる。好ましくは、金属酸化物は、式$ABO_{2.5}$または［$(ABO_{2.5})_n+C_yO_z$］を有するブラウンミラーライト、更に詳細には、$Sr_7Fe_{10}O_{22}$、$SrFeO_{2.5}$および$SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{2.5}$からなる群から選択されるブラウンミラーライトからなることを特徴とする。

【００２１】

ご理解いただけると思うが、本発明による方法は、非常に高い比表面積を容易に示すことができるペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造を有する金属酸化物を製造するために簡単であり、効果的であり、費用が嵩まず、また一切の加熱段階を求めない。もう一つの利点は、本発明によって得られるペロブスカイトまたはペロブスカイト様は、微小結晶構造および高密度の格子欠陥も有し、それによってより高い触媒活性、ならびに触媒および電子伝導体としての最終用途に非常に望ましい特性を示すことである。本発

明の方法を用いてブラウンミラーライトを合成することができるということも、本発明の主要な利点である。

【００２２】

さて、添付の図面および表を参照して、本発明の好ましい実施態様の非限定的な説明をしよう。

【００２３】

好ましい実施態様の説明

本発明は、出発粉末の混合物に高エネルギーミル粉砕を単に施すことによってペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造を有する金属酸化物を製造するための「機械的合金製造」または「機械合成」と呼ばれる新規の方法に関し、この高エネルギーミル粉砕は、成分の化学反応を誘発し、それによってＸ線回折法により決定されるペロブスカイトまたはペロブスカイト様微小結晶構造の形態の金属酸化物を直接機械合成するために充分なものである。

【００２４】

全体にわたって述べたとおり、「高エネルギーミル粉砕」という用語は、「高エネルギーミル粉砕機」の容器中で進展され、そのミル粉砕機内で成分の微小構造粒子を生じる状態を指す。こうした高エネルギーミル粉砕機の例には、遊星形ミル粉砕機（いわゆるＧ５およびＧ７）、ＰＵＬＶＥＲＩＳＥＴＴＥ（商標）（Ｐ５およびＰ７）ミル粉砕用遊星形機械、ＡＳＩ ＵＮＩ－ＢＡＬＬ ＭＩＬＬ ＩＩ（商標）およびＳＰＥＸ（商標）横型ミル粉砕機が挙げられる。

【００２５】

ミル粉砕中、ボールはミル粉砕機の容器内で激しく行きつ戻りつする。ボールは容器内でお互いに激しくぶつかり合いもする。全充填物（ボールおよび粉末）に充分な機械的エネルギーがかけられると、充填物の実質的な部分は相対運動状態で持続的におよび運動力学的に維持される。「機械合成」を達成するために、これらの反復衝突によって発達する衝突エネルギーは、機械力によってのみ物理化学的反応を起こすように、ほぼ１０から１００ナノメートル程度の成分の微小構造粒子を生じるために充分なものでなければならない。

【００２６】

本発明を説明し、当業者に本発明をより良く理解していただくために、ペロブスカイトおよびペロブスカイト様材料の調製に関して得られた結果を以下に示す。

【００２７】

第一の好ましい実施態様において、機械合成されるペロブスカイトは$LaCoO_3$である。従って、この例に関しては、実験式ABO_3において、ＬａがＡを表わし、ＣｏがＢを表わす。しかし、当業者には、Ａが、Ａｌ、Ｙ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｐｂ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｒ、Ａｇ、Ｃａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｂｉおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなり、Ｂが、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、ＭｏおよびＷからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでなる故に、現行方法の適用範囲がはるかに大きくなることが理解できるであろう。後に非常に詳細に説明するように、$CeCuO_3$、$LaAlO_3$、$LaMnO_3$、$LaInO_3$、$YCoO_3$および$SrFeO_3$も本発明の方法を用いて機械合成された。

【００２８】

本発明の方法によると、式$A_{1-a}A'_aB_{1-b}B'_bO_3$（式中、ＡおよびＡ’は、同じまたは異なる原子価であり、Ｂは、Ｂ’と同じまたは異なる原子価である）のペロブスカイトも製造することができる。$La_aSr_{1-a}CoO_3$、$La_aSr_{1-a}Co_bFe_{1-b}O_3$および$La_{a1}Sr_{a2}Ba_{1-a1-a2}Co_{b1}Fe_{b2}Ni_{1-b1-b2}O_3$などの複合酸化物（三元素酸化物、四元素酸化物。。。など）も、所望のペロブスカイトを構成する化学量論的部分に従って、出発粉末をただ選択し、混合するだけで合成することができる。これらの可能性のあ

る生成物の中で、最も重要な商業的価値を有するものは、$LaCoO_3$、$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.85}Fe_{0.15}O_3$および$NdMnO_3$である。La0.6Sr0.4Co0.8Fe0.2O3、La0.6Sr0.4CoO3、$La0.6Sr_{0.4}MnO_3$および$LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$の機械的合成の例を本明細書に含める。

【００２９】

もう一つの好ましい実施態様において、機械合成される金属酸化物は、酸化物層を介在させることによって分離された基本ペロブスカイトセルを含んでなる「ペロブスカイト様」材料である。ペロブスカイト様材料は、一般式［$(ABO_3)_n+C_yO_z$］（Aは、Al、Y、Na、K、Rb、Cs、La、Sr、Cr、Ag、Ca、Pr、Nd、Biおよび周期表のランタン系列の元素からなる群から選択されるカチオンを表わし、Bは、Al、Ga、In、Nb、Sn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、U、Co、Fe、Ni、Mn、Cr、Cu、Mg、V、Nb、Ta、MoおよびWからなる群から選択されるカチオンを表わし、Cは、混合されたAおよびB群のカチオンからなる群から選択されるカチオンを表わす）を有する。各A、BおよびCに対して１個より多いカチオンが存在してもよい。［$SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_3+Fe_{0.5}O_{x*}$］または$SrFeCo_{0.5}O_{3+x*}$（式中、０＜x*＜１０）の機械合成の例を本明細書に含める。

【００３０】

本発明のさらに好ましい実施態様において、機械合成される金属酸化物は、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料から誘導される非化学量論的化合物である。これらの非化学量論的化合物は、たとえそれらがペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料の結晶構造を維持していたとしても、ペロブスカイト部分におけるそれらの酸素含有率が正規のABO_3理論含有率からはずれるということを特徴とする。ペロブスカイトから誘導される非化学量論的化合物は、一般式（ABO_{3-x}）を有し、ペロブスカイト様材料から誘導される非化学量論的化合物は一般式［$(ABO_{3-x})_n+C_yO_z$］を有する。これらすべての非化学量論的化合物において、異なる原子価を有する金属イオンでAおよびBイオンの両方を置換することによって、式中に整数でない酸素を生じてもよい。$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-x}$および$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-x}$はペロブスカイトから誘導される非化学量論的化合物の例であり、Sr_2FeO_{4-x}および$Sr_3Fe_2O_{7-x}$はペロブスカイト様材料から誘導される非化学量論的化合物の例である。化学量論に対するこうしたずれのその他の例は、酸素が不足したペロブスカイトまたはペロブスカイト様材料を製造することによって得られる。例えば、ブラウンミラーライト（$ABO_{2.5}$）は、ペロブスカイト（ABO_3）から生成される。$SrFeO_{2.5}$、［$SrFeO_{2.5}+Fe_{0.5}O_{0.5+x}$］すなわち$SrFe_{1.5}O_{3+x}$、および［$(SrFeO_{2.5})_7+Fe_3O_{4.5}$］すなわち$Sr_7Fe_{10}O_{22}$の機械合成の例を本明細書に含める。

【００３１】

ペロブスカイトまたはペロブスカイト様結晶構造を形成するために、出発原料は、形状が適している（すなわち、微粉末）ことおよび不必要な添加剤が生成物中に導入されていないことを条件として、入手しやすさおよびコストを基準に選択する。特定の関連部分において出発粉末を選択し、粉砕することによって、機械合成される金属酸化物の微小結晶構造を調節することもできる。

【００３２】

本発明の好ましい実施態様において、ランタンは基本酸化物La_2O_3として、ストロンチウムは基本酸化物SrOとして、コバルトは基本酸化物Co_3O_4として、また鉄は基本酸化物Fe_2O_3として導入した。水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、塩化物などの化合物を用いることもできる。

【００３３】

高エネルギーミル粉砕は、酸化性、中性、または還元性、および加圧下、部分真空下、いずれにせよ調節された雰囲気下で操作することができる。適する雰囲気は、H_2O、He、Ar、N_2、O_2、H_2、CO、CO_2、NO_2、NH_3、H_2Sおよびそれらの混合物からなる群から選択されるガスを含んでなる。温度をある程度調節することもできる。出発

原料およびそれらの量、酸化物または亜酸化物、粉砕条件、主に雰囲気およびその酸素分圧を適切に選択することによって、同じ金属元素で酸素が豊富な立方層、すなわち理想的なペロブスカイト、または酸素不足の斜方晶系層、すなわちブラウンミラーライト層を得ることができる。これは、ストロンチウム－コバルト－鉄系に関する場合である。例として、立方ペロブスカイトである$SrCoO_3$および$SeFeO_3$、または斜方晶系でありブラウンミラーライトの構造である$SrCoO_{2.5}$および$SrFeO_{2.5}$を得ることができる。斜方晶系構造は、斜方面体晶系のようなその他の構造と共に、一般に、「ペロブスカイトタイプ」または「ペロブスカイト様」構造と呼ばれ、ある程度までは理想的立方ペロブスカイトの変形のように説明することができる。その他の金属元素によるドーピング、ならびに得られる化学量論および濃度不足（空孔）の調節は、出発原料の相対量によって、およびミル粉砕機の容器に導入される酸素の量によって容易に調節される。

【００３４】

代わりに、または同時に、高エネルギーミル粉砕機の雰囲気中への反応性ガスを導入することよって、工程の段階ｂ）中に添加剤を添加することができる。この添加剤の役割は、衝突後に新しく生じたペロブスカイト表面間に介在する非反応性材料の層を提供することである。この層は、粒子が破壊されることによって高い表面積が維持される時、生じた二つの表面間に化学的結合が形成されることを防止する。添加剤は、ペロブスカイト格子中に拡散すべきではないという意味においてペロブスカイトと反応してはならない。さらに、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様最終生成物から洗浄して除去することができるように水またはその他いずれかの溶媒に可溶でなければならない。添加剤は、水溶液の形状で添加することもできるが、好ましくは固体形状で添加する。適する添加剤には、ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＲｂＣｌ、ＣｓＣｌ、NH4Cｌ、ＺｎＯ、$NaNO_3$が挙げられる。

【００３５】

実施例Ｉ

標準ミル粉砕条件において、最終化合物の組成をもたらす望ましい比率に出発粉末を計量し、混合する。この特定の実施例では、３．３ｇの酸化ランタン（La_2O_3）および１．７ｇの酸化コバルト（Co_3O_4）を、３個の鍛鋼ボール［直径７／１６インチ（１１ｍｍ）を２個と直径９／１６インチ（１４ｍｍ）を１個］を有する壁厚５ｍｍの円筒形鍛鋼容器に導入した。容器に挿入される全粉末重量は、好ましくは約５から７ｇである。容器を厚い蓋で閉じ、ＶＩＴＯＮ（商標） Ｏ－リングで気密封止する。ミル粉砕衝突のエネルギーを変化させるために、多様なサイズで、特定の密度を有するボールの異なるセットを用いてもよい。

【００３６】

容器を実験室用ＳＰＥＸ（商標）振盪ミル粉砕機に水平に挿入し、ミル粉砕は１から２０時間の変化させた時間、１分あたり１０００サイクルの攪拌速度で標準的に進行させる。

【００３７】

ミル粉砕は室温で進行するが、容器内の多数のボールの衝突がその温度を上昇させる。従って、容器を送風機で冷却し、その温度を、このようにして４０℃未満に維持した。１、４、８、１６および２０時間のミル粉砕でサンプリングも行い、生成物の結晶構造をＰＨＩＬＩＰＳ（商標）またはＳＩＥＭＥＮＳ Ｄ５０００（商標）回折計を用いるＸ線回折によって測定した。両方の場合において、ＣｕＫαを用いた（ラムダは１．５４オングストローム）。スペクトルは、０．０５°ステップあたり２．４秒で、２θ角において１０から８０°のステップスキャニングで記録した。得られたパターンをパターン登録集にて見つけたパターンと比較することによって、化合物の正確な同定を行った。

【００３８】

連続モードで作動する、Ｏｍｉｃｒｏｎ製のコンピュータ制御収着分析計（ＯＭＩＳＯＲＢ １００（商標））を使用し、ブルナウアー－エメット－テラー法（ＢＥＴ）を用いることによって生成物の比表面積を決定した。約１ｇのサンプルは、吸着－脱着実験に先立ち、減圧下、多様な温度（表１参照）で湿度の除去が完了するまで（２０から２４時間

）加熱した。窒素吸着測定は、液体窒素温度、７５×１３３．３Ｐａまでの走査圧で行った。

【００３９】

【表１】

BET法を用いる比表面積測定

ｻﾝﾌﾟﾙ	ﾐﾙ粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
1 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 12時間 雰囲気 = 空気 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700ｻｲｸﾙ/分	400	3.1
2 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 空気 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700ｻｲｸﾙ/分	200 400	5.6 7.6
3 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 空気 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000ｻｲｸﾙ/分	200 380	10.2 16.3
4 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 24時間 雰囲気 = 空気 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 6時間の二次ﾐﾙ粉砕 雰囲気 = 増湿 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000ｻｲｸﾙ/分	200 370	35.9 32.1

* 出発粉末およびそれらの相対ﾓﾙ比

【００４０】

図１から４は、ミル粉砕中の異なる時間において容器内で見出された生成物から結晶構造の発生を差引かせたＸ線パターン（表１のサンプル３）を図示している。

【００４１】

図１で判るように、１時間のミル粉砕後には、二つの出発酸化物La_2O_3およびCo_3O_4の典型的なパターンがはっきりと見られる。ペロブスカイトタイプ構造（$LaCoO_3$）が目立ち始める。

【００４２】

図２および３に示されたように、４および８時間のミル粉砕後には、出発酸化物のピークの強度が次第に減少する。ペロブスカイトタイプ構造のピークが成長していることもお判りいただけると思う。

【００４３】

１６時間のミル粉砕（図４）後には、二つの出発酸化物のパターンがほぼすべて消失してしまったので、容器の含有物は実質的にすべてペロブスカイトに転化されている。従って、主要ピークは、ペロブスカイト構造化合物の存在のみを示している。実際に、このＸ

線パターンは、１６時間のミル粉砕後に、容器内の粉末の含量の約９５％がペロブスカイトからなることを示している。比表面積測定は、この最終化合物が、ほぼ数m^2／ｇ程度でしかない従来法のものに比べて明確に高い値である約１６m^2／ｇの比表面積を有することを示している。

【００４４】

標準ミル粉砕雰囲気を置換することによってミル粉砕性能を向上させることができるということも発見した。例えば、本方法の第二実施形態において、容器中に純粋な酸素（O_2）を圧入することによってミル粉砕雰囲気を置換した。これは、反応速度を若干上げた。出発酸化物のペロブスカイトへの（Ｘ線回折によって評価される）完全な転化が、雰囲気を変化させなかった１６時間に比べ、１４時間で得られた。

【００４５】

同様に、反応雰囲気として周囲空気を用いる代わりに、CO_2、NO_2、NH_3およびH_2Sなどのその他のガスを用いることは、ミル粉砕反応に肯定的な影響を及ぼすことができると考えられる。より詳細には、反応速度を増加させ、および／または得られるペロブスカイトの比表面積を増大させる。

【００４６】

ミル粉砕は、通常、スチール容器で行われるので、最終化合物における鉄汚染を測定した。２０時間の標準ミル粉砕の後に、走査電子顕微鏡によって検出されるこの汚染が、最終化合物の１％未満であるため、この汚染は重要でないということが分析によって示された（データは示していない）。

【００４７】

標準ミル粉砕条件において得られるペロブスカイトの比表面積を改善するために、多様なミル粉砕条件を試験した。これらには、鍛鋼のボールおよび容器をタングステンのものに替えること、ミル粉砕の粉砕時間を増やすこと、および標準ミル粉砕条件後、得られたペロブスカイトを、変更された雰囲気下で後処理と呼ばれる二次ミル粉砕段階にかけることが挙げられる。

【００４８】

実施例ＩＩ

密封容器を用いる高エネルギー粉砕中に、閉じ込められた空気の中に含まれる酸素は、容器内で反復衝突をうけて結晶が破壊されることにより新しく生じた表面に露出した金属原子によって急速に消費されると考えられる。従って、不活性窒素雰囲気下では、ミル粉砕が非常に急速に行われる。こうした条件では、露出表面同士が「くっついて元の状態に戻ること」によって、低い比表面積を有するペロブスカイトをもたらす。従って、第一段階に関するように、本出願人は、比表面積を増大させるために標準ミル粉砕の雰囲気を変更した。

【００４９】

例えば、第三の好ましい実施態様では、ペロブスカイトは、実施例１による密封容器内でまず最初に合成した。次に、新しく合成されたペロブスカイトを７２時間以下の時間、一定したレベルの酸素雰囲気下でさらに高エネルギーミル粉砕した。容器の密封ジョイントをろ紙リングに替えて、標準の空気を容器内に徐々に拡散させることによって、酸素レベルを標準レベル（空気）に保った。そうすることによって、ミル粉砕されたペロブスカイトのＢＥＴ比表面積は、約１６m^2／ｇから約２３m^2／ｇに増大した。

【００５０】

同様に、反応雰囲気として周囲空気を用いる代わりに、CO_2、NO_2、NH_3およびH_2Sなどのその他の反応性ガスを用いることは、ミル粉砕反応に肯定的な影響（反応速度の増加、および／または得られるペロブスカイトの比表面積の増大など）を及ぼすことができる。

【００５１】

実施例ＩＩＩ

第四の変型では、炭化タングステン容器における標準ミル粉砕条件の後、ペロブスカイ

トを得た。しかし、炭化タングステンボールの密度が鍛鋼ボールのものより高いため、攪拌速度を低下させて容器またはボールの破壊を回避しなければならない。

【００５２】

第五の変型では、標準ミル粉砕条件において得られたペロブスカイトを後処理した。この後処理は、増湿した雰囲気下でペロブスカイトをさらに高エネルギーミル粉砕することを含んでなる。好ましくは、前記の増湿した雰囲気を得るために、少量の水（６滴）を前記ペロブスカイト（５ｇ以下）に単に加え、容器を密封して、そのすべてに１から６時間、二次標準ミル粉砕を施した。

【００５３】

表１は、酸化ランタン（La_2O_3）および酸化コバルト（Co_3O_4）をミル粉砕して、本発明の第一、第四または第五の好ましい実施態様による$LaCoO_3$タイプのペロブスカイト構造を得た後の、ＢＥＴ法を用いる比表面積測定を示す。

【００５４】

お判りいただけると思うが、炭化タングステン容器内でのミル粉砕（サンプル１および２）は、鍛鋼容器（実施例１、サンプル３）内で得られたペロブスカイトに比べて、得られるペロブスカイトの比表面積を改善しない。しかし、増湿した雰囲気下でペロブスカイトをさらに高エネルギーミル粉砕することによって、当該技術分野において達成された最も高い値の一つである約３６m^2／ｇまでの比表面積を有するペロブスカイト（サンプル４）を提供する。ペロブスカイトの二次ミル粉砕中に水を添加することによって生じる増湿したミル粉砕雰囲気は、故に、この方法によって得られるペロブスカイトの比表面積の増大に重要な肯定的影響を及ぼす一つの要因である。

【００５５】

後処理されたペロブスカイト（サンプル４）の触媒活性も評価し、サンプル１の触媒活性と比較した。表２で判るように、後処理をして得られたペロブスカイトは、後処理していないペロブスカイトに比べて低い全転化の最低温度（ＭＴＴＣ（Ｍｉｎｉｍａｌ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ ｏｆ Ｔｏｔａｌ Ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ））を有する。後処理されたサンプルの好結果とのこの７０℃の差は、サンプル１に対して約６００から２０００倍優れた触媒活性に相当することが計算された。後処理したペロブスカイト（サンプル４）の後処理していないもの（サンプル１）に対する比表面積比が単に１１．６（３６／３．１）しかないので、こうした増大は、３６m^2／ｇの比表面積およびサンプル１と同じ単位表面積あたりの活性を有するペロブスカイトに関して得られるはずであったものに比べて極めて勝っている（約５０から２００倍）。

【００５６】

【表２】

本発明の方法によって得られた後処理されたﾍﾟﾛﾌﾞｽｶｲﾄと標準ﾍﾟﾛﾌﾞｽｶｲﾄの触媒活性*の比較

ﾍﾟﾛﾌﾞｽｶｲﾄ	比表面積 (m^2/g)	MTTC**
後処理されていないもの(ｻﾝﾌﾟﾙ1)	3.1	295℃
後処理されたもの(ｻﾝﾌﾟﾙ4)	36	225℃

* n-ﾍｷｻﾝの転化によって測定されたもの

(条件: $y_{C_6H_{14}} = 1\%$; $y_{O_2} = 89.1\%$; 触媒重量 = 0.105 ± 0.0015ｇ)

** MTTC = $22500h^{-1}$の空間速度における全転化の最低温度

【００５７】

従って、これらの結果は、本発明の方法のこの変型によって得られる後処理されたペロブスカイトが、高い比表面積を有することに加えて、高密度の格子欠陥を有することによって、より高い触媒活性も有することを示している。高密度の格子欠陥は、触媒としての

および電子伝導性製品におけるペロブスカイトの最終用途のために非常に望ましい特性である。

【００５８】

実施例ＩＶ

表３から表７は、多様なペロブスカイト生成物の機械合成後のＢＥＴ法を用いる比表面積測定を示す。本発明の第六の好ましい実施態様によると、ペロブスカイトサンプルの後処理中に、粉砕添加剤を容器に導入する。この添加剤の役割は、粉砕工程においてボールの衝突に基づき形成されるような、ペロブスカイト結晶格子の割れ目の二つの面の間に介在する薄膜を提供することである。この膜は、二つの表面がお互いに再結合することを防止し、これによって、最終生成物に高い比表面積を維持する。添加剤はペロブスカイトと反応してはならず、特に、ペロブスカイト格子中に拡散すべきではない。さらに、添加剤は、後処理後にサンプルからその添加剤を抽出することができる水またはその他の溶媒に可溶であるべきである。表３から表７にて説明されるように、ペロブスカイト$LaCoO_3$の場合では、リチウムの塩化物（サンプル６および７）、ナトリウムの塩化物（サンプル５および８）、アンモニウムの塩化物（サンプル１８）、硝酸ナトリウム（サンプル９）を含むいくつかの添加剤が有効性を示した。酸化亜鉛を用いて８２．５m^2／ｇの最も高い比表面積を達成した（サンプル１７）。ＺｎＯは、塩化アンモニウムの溶液を用いてサンプルから抽出する。表３から表７において、異なる値のＢＥＴ表面積が一部のサンプル（サンプル５および８）で報告されている。２時間、純粋な酸素中で、報告した温度で処理した同じサンプルに対して、異なる値が得られた。これは、機械合成されたペロブスカイトが、３００～５００℃におけるか焼後でさえ、かなり高い表面積を維持することができることを示している。添加剤は、粉末として容器内に導入してもよいし、または飽和溶液として導入してもよい。

【００５９】

【表３】

BET法を用いる比表面積測定

サンプル	ミル粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
5 $LaCoO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 =NaCl(4.2モル/モル)	200 300 500	50 47.7 29.0
6 $LaCoO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = LiCl (5.8モル/モル)	200	56.0
7 $LaCoO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 =LiCl(4.2モル/モル)	200	43.7

* 出発粉末およびそれらの相対モル比

【００６０】

【表４】

BET法を用いる比表面積測定

サンプル	ミル粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
8 $LaCoO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料* : 1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = NaCl (4.2モル/モル)	200 300	48.9 40.5
9 $LaCoO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料* :1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = $NaNO_3$(重量比 1:1)	200	50.8
10 $CeCuO_3$	A)標準ミル粉砕 供給原料* : CeO_2 + CuO 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = NaCl (重量比 1:1)	200	30.26

* 出発粉末およびそれらの相対モル比

【００６１】

【表５】

BET法を用いる比表面積測定

ｻﾝﾌﾟﾙ	ﾐﾙ粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
11 $CeCuO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料* : CeO_2 + CuO 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200	39.2
12 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料* : $0.3La_2O_3$ + $0.4SrO$ + $0.27Co_3O_4$ + $0.1Fe_2O_3$ 粉砕時間 = 5時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 19時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200 300 600	47.8 44.5 20.2
13 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料* : $0.3La_2O_3$ + $0.4Sr_2O$ + $1/3Co_3O_4$ 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200 300 600	30.2 25.6 12.7

* 出発粉末およびそれらの相対ﾓﾙ比

【００６２】

【表６】

BET法を用いる比表面積測定

ｻﾝﾌﾟﾙ	ﾐﾙ粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
14 $YCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：$1/2Y_2O_3 + 1/3Co_3O_4$ 粉砕時間 = 7時間 雰囲気 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鋳鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 17時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鋳鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200 600	24.2 9.6
15 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：$0.3La_2O_3 + 0.4SrO + MnO_2$ 粉砕時間 = 7時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 17時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 炭化ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ 速度 = 700 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200	45.4
16 $LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料*：$0.5La_2O_3 + 0.8MnO_2 + 0.2MgO$ 粉砕時間 = 8時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鋳鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 16時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鋳鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NaCl(重量比 1:1)	200	28.7

* 出発粉末およびそれらの相対ﾓﾙ比

【００６３】

【表７】

BET法を用いる比表面積測定

ｻﾝﾌﾟﾙ	ﾐﾙ粉砕条件および粉砕時間	表面積測定(BET)	
		加熱温度(℃)	表面積(m^2/g)
17 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料* : $0.5La_2O_3 + 1/3Co_3O_4$ 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = ZnO(重量比 1:1)	200	82.5
18 $LaCoO_3$	A)標準ﾐﾙ粉砕 供給原料* :1/2 La_2O_3+1/3Co_3O_4 粉砕時間 = 4時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 B)後処理 粉砕時間 = 20時間 雰囲気 = 酸素 容器 + ﾎﾞｰﾙ = 鍛鋼 速度 = 1000 ｻｲｸﾙ/分 添加剤 = NH_4Cl(重量比 1:1)	200	57.3

* 出発粉末およびそれらの相対ﾓﾙ比

【００６４】

表３から表７における結果は、後処理段階において添加剤を必要とする方法が$CeCuO_3$（サンプル１０および１１）、$YCoO_3$（サンプル１４）などの固体、ならびに$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$（サンプル１２）、$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$（サンプル１３）、$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$（サンプル１５）および$LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$（サンプル１６）などのより複合したペロブスカイトに対して高いＢＥＴ表面積を生じたことも示している。

【００６５】

こうした結果は、本発明が、従来にない高い表面積のペロブスカイトを製造するために一切の高温加熱を回避する非常に簡単な方法を提供することを実証している。従って、得られる固形物は、低温酸化に対して非常に活性な触媒として、および酸素のカソード還元のための電気触媒として可能性のある用途を有する。

【００６６】

実施例Ｖ

表８は、多様なペロブスカイト様生成物の機械合成を示す。これらの実験における目的は、比表面積を増大させることではなく、ペロブスカイト様材料の化学量論比および酸素の理論含有率に対するそれらのずれを調節する技術の力量を実証することである。

【００６７】

【表８】

ブラウンミラーライトおよびその他のペロブスカイト様材料の調製

サンプル	ミル粉砕条件および粉砕時間
19 $SrFe_{1.5}O_{3+x*}$ ブラウンミラーライト	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1 SrO + 3/4 Fe_2O_3 粉砕時間 = 16時間 雰囲気 = 空気(決して開けない) 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = なし
20 $Sr_7Fe_{10}O_{22}$ ブラウンミラーライト	A)標準ミル粉砕:19と同じ B)後処理:焼結工程 粉砕時間 = 1時間 圧力 = 2ton/cm^2 温度 = 1100℃
21 $SrFeO_{2.5}$ ブラウンミラーライト	A)標準ミル粉砕 供給原料* = 1 SrO + 1/2 Fe_2O_3 粉砕時間 = 24時間 雰囲気 = 空気 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = なし
22 $SrFeO_3$ ペロブスカイト	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1 SrO + 1/2 Fe_2O_3 粉砕時間 = 24時間 雰囲気 = 酸素(頻繁な開放) 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = なし
23 $SrFeCo_{0.5}O_{3+x*}$ ペロブスカイト様	A)標準ミル粉砕 供給原料*：1 SrO + 1/2 Fe_2O_3 + 1/6 Co_3O_4 粉砕時間 = 16時間 雰囲気 = 酸素の頻繁な導入 容器 + ボール = 鍛鋼 速度 = 1000サイクル/分 添加剤 = なし

* 出発原料およびそれらの相対モル比

【００６８】

サンプル２１と２２の比較は、同じカチオン組成のブラウンミラーライトまたはペロブスカイトのいずれかを生成することが如何に簡単かを示している。ミル粉砕中に追加の酸素を導入しないという条件で、１モルのＳｒＯと１／２モルのFe_2O_3を用いて出発すると、Ｘ線回折法によって実証されるブラウンミラーライト$SrFeO_{2.5}$が得られる（サンプル２１）。もう一方の場合、すなわち、粉砕中にミル粉砕機を単に頻繁に開放することによって故意に酸素ガスを導入する場合には、ペロブスカイトＳｒＦｅO3が得られる（サンプル２２）。

【００６９】

サンプル１９および２３は、類似した酸素空位の調節がペロブスカイト様材料で可能であることを示している。出発原料として１モルのＳｒＯと３／４モルのFe_2O_3を用い、最初に空気中で閉じた後はミル粉砕機に酸素を再導入せずに得られたサンプル１９は、［$SrFeO_{2.5}+Fe_{0.5}O_{0.5+x*}$］（式中、０＜ｘ*＜１０）タイプのブラウンミラーラ

イト様化合物である。酸素の豊富なミル粉砕雰囲気中で、１モルのＳｒＯ、１／２モルのFe_2O_3および１／６モルのCo_3O_4から調製したサンプル２３は、組成［$SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$＋$Fe_{0.5}O_{x*}$］（式中、０＜ｘ*＜１０）のペロブスカイト様材料である。通常、二つのサンプル、１９および２３は、非常に類似した全体的組成、すなわち$SrFe_{1.5}O_{3+x*}$（サンプル１９）および$SrFeCo_{0.5}O_{3+x*}$（サンプル２３）を有するが、それらの基本結晶構造は、最初の場合にはブラウンミラーライトであり、後の場合にはペロブスカイトであり、この違いは、ミル粉砕雰囲気に酸素ガスを添加することによって生じる。

【００７０】

サンプル１９と同じ方法で製造した粉末からサンプル２０を得たが、２ｔｏｎ／cm^2の圧力を掛けるプレス内で、１時間、１１００℃の温度で、さらに焼結工程を施した。サンプル２０は、ブラウンミラーライト構造を有する均質な、厚さ０．５μｍの亀裂のないセラミックのウェーハの形状であった。この実験は、本発明によって製造されるペロブスカイトおよびペロブスカイト様材料が、均質な組成のセラミック薄膜を製造するために特によく適することを実証した。その基本的な理由は、ペロブスカイトタイプの高エネルギーボールミル粉砕化合物が、セラミックの成形工程の前に原子レベルでの材料組成に空間的な均一性を保証することである。これは、本発明の非常に重要な長所であり、本発明の生成物は、商業規模で生産されるべき高品質セラミックをもたらすであろう。

【００７１】

本発明のもう一つの態様によると、本発明の方法によって得られる金属酸化物に遷移金属または貴金属をドープしてもよい。産業界において、触媒として用いられる金属酸化物のドーピングは、硫黄中毒（SO_2）を低減させることができる。好ましくは、金属酸化物をドーピングするために用いられるドーピング金属は、オスミウム、イリジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群から選択される。

【００７２】

初期のドーピングは合成される金属酸化物の比表面積を減小させるため、好ましくは、一旦酸化物を合成してからのみ、ドーピングを行う。有利には、二次的な高エネルギーミル粉砕中に容器に挿入する一片の選択したドーピング金属を助けとして、後処理段階中にドーピングを行うことができる。しかし、当業者に既知の方法を用いてこの金属酸化物をドーピング金属の付着物で処理することによって、ミル粉砕後に得られる金属酸化物はドーピングしてもよい。

【００７３】

本発明による本発明の好ましい変型を本明細書に詳細に説明し、添付の図面および表に例示してきたが、本発明がこれらの厳密な実施態様に限定されるものではなく、本発明の範囲および精神を逸脱することなく多様な変化および変更を本発明にもたらしてもよいことは理解されるべきである。

【００７４】

例えば、遊星形ボールミル粉砕機を横型ミル粉砕機の代わりに用いてもよい。出発粉末を、高エネルギーミル粉砕する前に、粉砕してもよい。同様に、本発明の方法によってミル粉砕した後に得られるペロブスカイトを、その鉄汚染を除去することによってその触媒活性を増大させるよう処理してもよい。

【図面の簡単な説明】

【図１】　図１は、１０°から８０°の回折角（２θ）の尺度で示された、１時間の高エネルギーミル粉砕後に採取したサンプルのＸ線回折パターン（ＣｕＫα波長）である。出発粉末（La_2O_3およびCo_3O_4）および得られたペロブスカイト（$LaCoO_3$）に対応するピークを図の下部の対応するバーを用いて同定することができる。

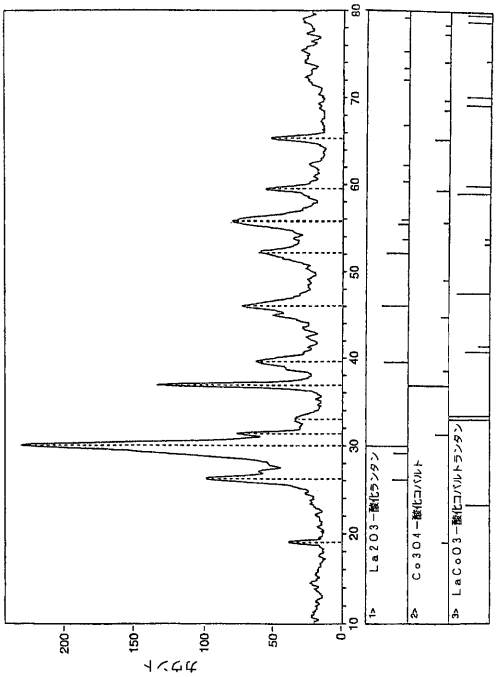
【図２】　図２は、４時間の高エネルギーミル粉砕後に採取したサンプルのＸ線回折パターンである。

【図３】　図３は、８時間の高エネルギーミル粉砕後に採取したサンプルのＸ線回折パタ

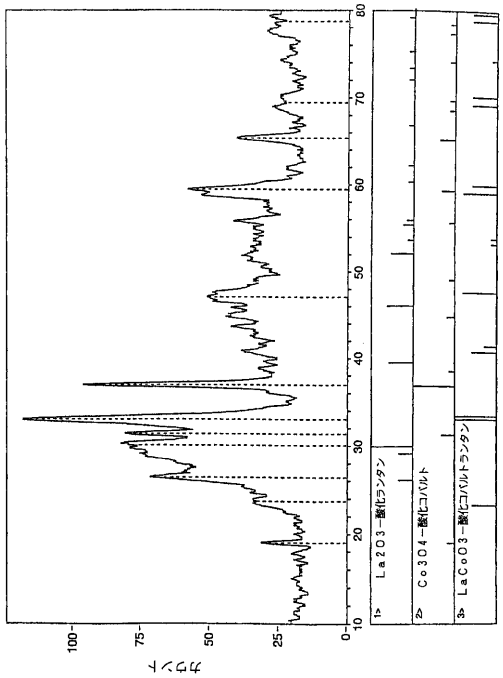
ーンである。

【図４】　図４は、１６時間の高エネルギーミル粉砕後に採取したサンプルのＸ線回折パターンである。図の下部のバーを用いることによって、すべての主要ピークが生成されたペロブスカイトＬａＣｏＯ$_3$に対応することがわかる。

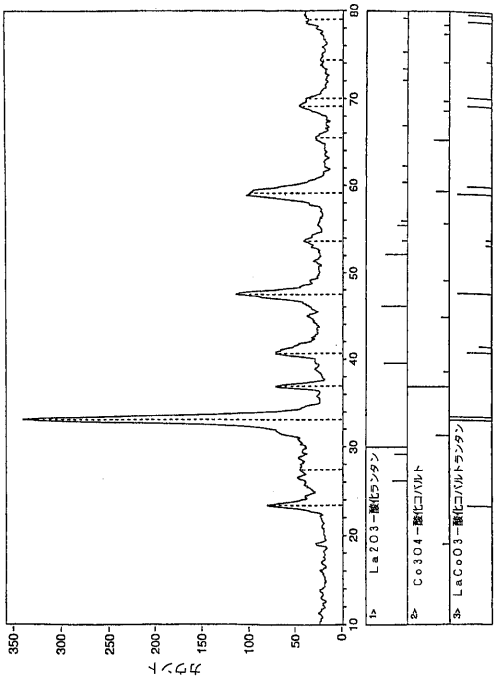
【図１】



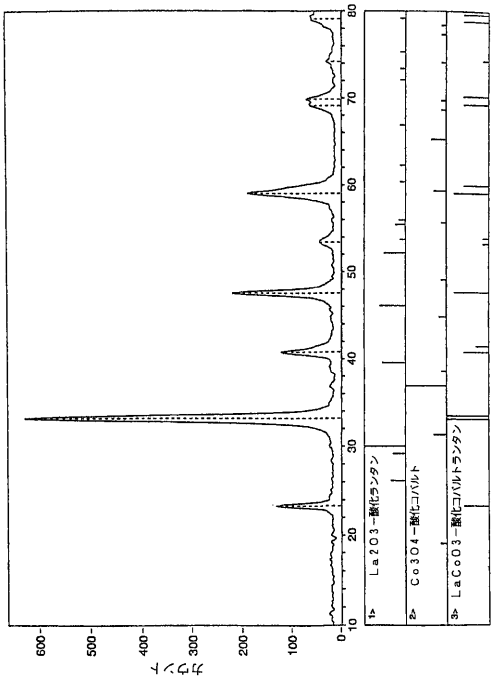
【図２】



【図３】


カウント
1> La2O3－酸化ランタン
2> Co3O4－酸化コバルト
3> LaCoO3－酸化コバルトランタン

【図４】


カウント
1> La2O3－酸化ランタン
2> Co3O4－酸化コバルト
3> LaCoO3－酸化コバルトランタン

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
C01G 49/00	*(2006.01)*	C01G 49/00	C
C01G 51/00	*(2006.01)*	C01G 51/00	A
		C01G 51/00	B

審査官　磯部　香

(56)参考文献　特開平06－272033（JP，A）
特開平05－283231（JP，A）
特開平06－219816（JP，A）
A.O.ANING, C.HONG, S.B.DESU, NOVEL SYNTHESIS OF LEAD TITANATE BY MECHANICAL ALLOYING, Mater. Sci. Forum, スイス，1995年，Vol.179-181, p. 207-214

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C01B 13/32
C01B 13/14
C01G 1/02
C01G 3/00
C01G 45/00
C01G 49/00
C01G 51/00
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)