

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3561008号

(P3561008)

(45) 発行日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(24) 登録日 平成16年6月4日(2004.6.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO 1 G 51/00
 CO 1 G 1/00
 CO 1 G 3/00
 CO 1 G 35/00
 CO 1 G 45/00

CO 1 G 51/00 A
 CO 1 G 1/00 Z A A S
 CO 1 G 3/00
 CO 1 G 35/00 C
 CO 1 G 45/00

請求項の数 1 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-250153
 (22) 出願日 平成6年9月20日(1994.9.20)
 (65) 公開番号 特開平8-91846
 (43) 公開日 平成8年4月9日(1996.4.9)
 審査請求日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (73) 特許権者 591112625
 井上 明久
 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地
 川内住宅11-806
 (74) 代理人 100085224
 弁理士 白井 重隆
 (72) 発明者 野崎 勝敏
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社 本田技術研究所内
 (72) 発明者 小山 茂樹
 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
 社 本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高比表面積複合酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(イ)~(ニ)工程を含むことからなる、高比表面積複合酸化物の製造方法。
 (イ) 複合酸化物を構成する金属元素および/または半金属元素と、酸または塩基により選択的に溶出される元素とから溶融合金を作る第1工程。
 (ロ) 第1工程で得られた溶融合金を急冷することによって過冷却体を作る第2工程。
 (ハ) 第2工程で得られた過冷却体から、酸または塩基により選択的に溶出される元素を溶出する第3工程。
 (ニ) 第3工程で得られた材料を焼成する第4工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、触媒、超伝導体、圧電体、センサー、燃料電池の電解質などの用途に利用できる、粒径が小さく、かつ比表面積の大きい複合酸化物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

触媒、センサーなど物質間の相互作用を利用する材料は、その表面における作用点の大きさがその特性を左右する。従って、比表面積が大きいほど、大きな活性が期待できる。

【0003】

しかし、従来法である共沈法、蒸発乾固法、粉末混合法などによって得られる複合酸化物

の比表面積は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であり、十分な値とはいえないため、触媒、センサーに使用した場合に十分な性能が得られないことがあった。これは、従来法で使用する原材料の粒径が、最小でもサブミクロンオーダーという比較的大きいものであるためである。また、粒径が大きいと、複合酸化物を生成するために構成元素が長い距離を拡散しなければならないので高温で焼成を行う必要があり、これがさらに粒を成長させる要因ともなっている。

このため、粒径が小さく、比表面積の大きい複合酸化物を製造する方法が求められており、これまでも様々な技術が開示されている。

【0004】

例えば、材料を焼成する前に有機物質を混入して、焼成後の粒成長を抑制する方法（特開平2-284649号公報）、金属塩の混合塩の溶液に触媒担体を含浸して担体表面に金属塩を担持させたものに、あらかじめ低温プラズマ処理を施すことにより複合酸化物としてから焼成する方法（特開昭64-67260号公報）などが挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前者の方法では、触媒中に有機分が残存する恐れがあり、また後者の方法では、低温プラズマ処理により粒径の成長は抑えることができるので比表面積の点では優れるが、含浸段階で、各塩の溶解度の違いによって担体上への各塩の析出が不均一となり、また担体上に各塩が固着するため固相反応も起こりにくいので組成の不均一さが解消されず、その結果、触媒の均質性に劣るといえる問題がある。

本発明は、以上のような技術的課題を背景になされたものであり、従来の技術と比較して、比表面積が大きく、用途範囲も広い、優れた複合酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（イ）～（ニ）工程を含むことからなる、高比表面積複合酸化物の製造方法を提供するものである。

（イ）複合酸化物を構成する金属元素および/または半金属元素以下（「複合酸化物形成用元素」ともいう）と、酸または塩基により選択的に溶出される元素（以下「被溶出元素」ともいう）とから溶融合金を作る第1工程。

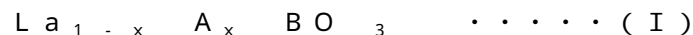
（ロ）第1工程で得られた溶融合金を急冷することによって過冷却体を作る第2工程。

（ハ）第2工程で得られた過冷却体から、酸または塩基により選択的に溶出される元素を溶出する第3工程。

（ニ）第3工程で得られた材料を焼成する第4工程。

【0007】

本発明の製造方法により得られる複合酸化物は、下記一般式（I）で表される複合酸化物が好ましい。



（ただし、式中、AはCa、SrおよびCeの群から選ばれた少なくとも1種であり、BはCr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびTaの群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0 < x < 0.4$ である。）

【0008】

以下、本発明を工程毎に詳細に説明する。

（イ）第1工程

本工程は、複合酸化物を構成する金属元素および/または半金属元素と、酸または塩基により選択的に溶出される元素とから溶融合金を作る工程である。

ここで、複合酸化物形成用元素は、本発明により製作することを意図する複合酸化物を構成する元素を用いる。この複合酸化物は、ペロブスカイト型、イルメナイト型、スピネル型、 $\text{K}_2 \text{NiF}_4$ 型など、どの型の複合酸化物でもよい。

複合酸化物を構成する複合酸化物形成用元素のうち、金属元素としては、周期律表で1A

10

20

30

40

50

元素、1 B 元素、2 A 元素、2 B 元素、3 B 元素、3 A ~ 7 A 元素、8 B 元素が挙げられるが、好ましくは Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、La、Nd、Ba、Ca、Sr、Ce、Ta、Ti、Y、Zr、Nb、Pb、Mg である。

【0009】

また、半金属元素は、金属と非金属の性質を兼ね備えた元素であり、例えば B、Si、Ge、As、Sb、Te などが挙げられる。

これらの金属元素および/または半金属元素は、複合酸化物を構成させるために、2 種以上組み合わせて用いられる。

金属元素および/または半金属元素の具体的な組み合わせとしては、触媒材としては、La と Cu、Nd と Cu、La と Co、La と Mn、La と Ni、Sr と Fe、La と Sr と Co、La と Sr と Cr、La と Sr と Mn、La と Sr と Fe、La と Sr と Cu、La と Ba と Cu、La と Ta と Mn、La と Ta と Co、La と Ca と Co、センサー用の良伝導体としては、La と Ti、Sr と V、Ca と Cr、Sr と Cr、Sr と Co、コンデンサ材としては、Mg と Ti、Ca と Ti、Sr と Ti、Ba と Ti、Pb と Ti、超伝導体としては、Y と Ba と Cu、La と Sr と Cu などが挙げられる。

【0010】

上記一般式 (I) の複合酸化物においては、A として Ca、Sr および Ce からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用い、B として Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu および Ta からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用いる。

一般式 (I) の複合酸化物において、3 価の La を、2 価の Ca、Sr、4 価の Ce で置換することで酸素の格子欠陥が導入され、この格子欠陥により活性の特に大きな触媒となるとともに、ペロブスカイト相が低温で得られるようになる。

また、一般式 (I) において、La と元素 A の元素比の関係は、 $0 < X < 0.4$ の範囲である。

ここで、X が 0.4 を超えると、主相のペロブスカイト相が $LaBO_3$ から ABO_3 に変化するために、前記酸素の格子欠陥が減少し、活性が低下する。

【0011】

さらに、被溶出元素としては、Al、Zn、Sn、Ga などが挙げられるが、好ましくは Al である。

複合酸化物形成元素および被溶出元素は、ボタン状インゴットとして溶製できるものであれば、粉末状、塊状、板状のいずれを用いてもよい。

複合酸化物形成用元素と被溶出元素の割合は、通常、元素比で 30/70 ~ 10/90、好ましくは 20/80 である。

複合酸化物形成用元素の割合が、10 元素% 未満では溶出後の回収率が低く、一方 30 元素% を超えると比表面積が充分大きくなる。

【0012】

この第 1 工程において、溶融合金を作製するための溶解は、特に限定されるものではないが、好ましくはアーク溶解または高周波溶解などにより行う。

アーク溶解の場合は、例えば $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr まで真空引きしたのち、Ar 300 ~ 400 Torr 雰囲気中にて、アーク電流 200 ~ 300 A で溶製する。
高周波溶解の場合は、例えば $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr まで真空引きしたのち、Ar 200 ~ 300 Torr 雰囲気中で溶製する。

【0013】

(ロ) 第 2 工程

本工程は、第 1 工程で得られた溶融合金を急冷することによって合金成分が均一に分散した過冷却体を作る工程である。

ここで、合金成分が均一に分散した状態には、アモルファス状態も含む。

また、急凝固処理の方法として、単ロール法、アトマイズ法などが挙げられる。

単ロール法で行う場合、例えば石英ノズル中で母合金となる複合酸化物形成用元素を高周波溶解し、回転している銅ロール上の溶融合金を噴射して、急凝固する。この際の条理

条件は、ノズル孔径0.2～0.3mm、ロール回転数3,000～4,000rpm、ロール径200～300mm、雰囲気Ar150～200Torr、噴射圧0.5～0.8kgfとする。

また、アトマイズ法により行う場合、例えば不活性ガス雰囲気下、グラファイトるつぼ中で母合金を溶解し、ノズルから溶湯を流下させて高圧ガスにより粉碎し、急冷凝固する。この際の条理条件は、例えば冷却ガスHe、ガス圧100kg/cm²、ノズル孔径1.5mmである。

単ロール法により得られる素材はリボン状をなし、アトマイズ法により得られる素材は粉状となる。

【0014】

(八)第3工程

本工程は、酸または塩基により選択的に溶出される元素を溶出する工程(以下「リーチング」ともいう)である。

リーチングは、酸または塩基の一方よりなる水溶液にリボン状または粉末状の材料を浸漬することにより行う。

ここで用いる酸または塩基の水溶液は、第1工程の被溶出元素を選択的に溶出するものであって、かつ比較的温和な条件で使用できるものがよい。

【0015】

被溶出元素としてZn、Mn、Mgを用いた場合は、酸性水溶液、特に好ましくは硝酸水溶液を用いることができる。

酸性水溶液として硝酸水溶液を用いる場合には、硝酸の濃度は5～10重量%に、液温は常温に、浸漬時間は3～10分間とする。

また、被溶出元素としてAl、Zn、Sn、Gaを用いた場合は、塩基性水溶液、特に好ましくはNaOH水溶液を用いることができる。

塩基性水溶液としてNaOHを用いる場合には、NaOHの濃度は5～20重量%に、液温は50～60℃に、浸漬時間は5～30分間とする。

【0016】

リーチングされた溶融合金を、酸性水溶液または塩基性水溶液から取り出し、ろ液中に酸または塩基を構成する金属(例えば、Naイオン)が検出されなくなるまでイオン交換水による洗浄処理を施し、次いで乾燥処理を施す。

リーチングにより、通常、リボン状材料は、粉末状に分解され、その表層は、複合酸化物形成元素の混在層となる。ただし、前記リーチングにおいて、浸漬時間を調節することにより、材料をリボン状または薄片状にすることが可能である。

【0017】

(二)第4工程

本工程は、第3工程で得られた材料を焼成し、複合酸化物化する工程である。このため、焼成は大気中もしくは酸素気流中で行う。

焼成条件は、焼成温度500～900℃、好ましくは550～650℃、焼成時間は60～600分、好ましくは300～400分である。

焼成温度が、500℃未満ではペロブスカイトが生成せず、一方900℃を超えると粒成長により比表面積が減少する。また、焼成時間が、60分未満ではペロブスカイトの生成が不十分となり、一方600分を超えると粒成長により比表面積が減少する。

【0018】

かくて、溶融合金を急冷して凝固することにより、アモルファス状あるいは過飽和固溶体の合金が得られ、これを化学的にリーチングした合金の粒径は、数10nmと非常に小さく、その比表面積も60～100m²/gと格段に大きい。このため、これを焼成することにより、高比表面積の複合酸化物が得られる。

【0019】

本発明の方法により得られる複合酸化物は、比表面積増大により反応の律速段階である吸着過程がスムーズに進むようになり、特に低温での触媒活性が向上する。ここで、触媒と

10

20

30

40

50

しては、CHの酸化(燃烧)触媒、排ガスの浄化触媒(NO_x など)が挙げられる。本発明の方法により得られる複合酸化物からなる触媒素材としては、例えば LaMnO_3 、 LaCoO_3 、 LaNiO_3 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{LaMn}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ 、 SrFeO_3 などが挙げられる。

【0020】

また、複合酸化物の半導体特性を利用したガスセンサーでは、ガス濃度により材料の抵抗が変化するという特性を用いている。本発明の方法により得られる複合酸化物のように、材料の比表面積が大きくなればガスの吸着点が多くなり、よりセンサーとしてのレスポンス(応答性、感度など)が鋭くなる。本発明により製作できるセンサー材料としては、 LaMnO_3 、 LaCoO_3 などが挙げられる。さらに、複合酸化物の結晶粒が微細になると、保持力(Hc)が向上する。その結果、本発明の方法により得られる複合酸化物は、 BH_{max} が向上し、ハード磁石として高特性が得られる。

【0021】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、比、%は、特に断らない場合は、元素数基準である。

実施例1~4は、複合酸化物形成元素として2種の元素を用いた場合であるが、実施例5~6は実施例1にTa、Caを添加した場合であり、実施例7~8は、実施例2にSr、Taを添加した場合である。

実施例1~8

実施例1; La:Co:Al = 10:10:80

実施例2; La:Mn:Al = 10:10:80

実施例3; La:Cu:Al = 7.5:10:82.5

実施例4; Nd:Cu:Al = 10:10:80

実施例5; La:Ta:Co:Al = 10:3:7:80

実施例6; La:Ca:Co:Al = 8:2:10:80

実施例7; La:Sr:Mn:Al = 8:2:10:80

実施例8; La:Ta:Mn:Al = 10:3:7:80

【0022】

上記の元素および配合処方を用いて、各構成元素を所定の元素比に秤量したのち、アーク溶解にてボタン状のインゴットに溶製した。これを2mm角程度の大きさに粉砕し、石英ノズル中で高周波溶解によって合金の溶湯を調製し、次いで、溶湯に単ロール法を適用した急冷凝固処理を施してリボン状触媒素材を作成した。

単ロール法は、冷却ロールの直径200mm、冷却ロールの回転数4,000rpm、石英ノズルの噴出口寸法 直径0.3mm、溶湯の噴出圧0.4kgf/cm²、チャンバ内圧力 Ar100Torrで行い、幅1mm、厚さ20~30μmのリボン材を製作した。

この急冷リボンからAlの選択溶出を行うために、あらかじめ60に保っておいた20%NaOH水溶液100mlに、Alの溶解反応によるH₂の発生が停止するまで5~30分間浸漬した。

このリボン材をイオン交換水を用いて、ろ液からNaイオンが検出されなくなるまで洗浄し、乾燥器で乾燥した。リーチング後、焼成前のリボン材の組成を表1~7に示す。

これを500、550、600、650、700、750、800、850、900で、それぞれ5時間焼成した。

【0023】

この焼成により得られた粉末についてX線回折を行い生成相を調べた。その結果を表1~7に示す。表中、アモルファスを「amo.」と略記した。

10

20

30

40

50

これらによると、従来では高温焼成が必要であったペロブスカイト型複合酸化物を低温で合成することができた。実施例 1 において、低温でペロブスカイトができていることを証明する X 線回折パターンを、図 1 に示す。

さらに、Ca、Sr を添加した場合（実施例 6 ~ 7）は、添加しない場合（実施例 1 ~ 2）と比較して約 50 °C 前後低い温度でペロブスカイト相が形成された。

【0024】

また、比表面積の測定を BET 法で行った。結果を表 1 ~ 7 に併せて示す。これによると、550 ~ 650 °C の焼成により、比表面積は、40 m² / g 前後という十分な比表面積の複合酸化物を得ることができた。

さらに、Ta を添加した場合（実施例 5、実施例 8）は、高温で焼成した場合の比表面積の低下が抑制され、その結果、非常に大きな比表面積を持つ複合酸化物を得ることができる。このとき、Co または Mn に対する Ta の置換量は、好ましくは 0.1 ~ 0.9、さらに好ましくは 0.3 ~ 0.7 であり、最も好ましくは 0.3 ~ 0.5 である。0.1 未満では、Ta を添加する効果が顕著でなく、一方 0.9 を超えると、活性成分である LaBO₃ の性質が損なわれるとともに、Ta がペロブスカイトの生成を妨げ、第 2 相が生成するからである。

【0025】

比較例 1 (LaCoO₃ の調製)

(a) 共沈法

La(NO₃)₃ · 6H₂O と、Co(NO₃)₂ · 6H₂O をモル比で 1 : 1 の割合にして所定量の水に溶解し、10 時間攪拌した。次いで、過剰の 0.1 N アンモニア水と、30% 過酸化水素水を同時に滴下し共沈させ、沈澱物を 100 °C で乾燥させた。次いで、300 °C の空气中で硝酸イオンを分解したのち、さらに大気中 700 °C で 5 時間焼成した。

比表面積を、BET 法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表 1 に示す。

【0026】

(b) 蒸発乾固法

La(COOCH₃)₃ · 1.5H₂O と、Co(COOCH₃)₂ · 4H₂O を、モル比で 1 : 1 にして所定量の水に溶解し、10 時間攪拌した。次いで、エバポレータで水を蒸発除去し、300 °C の空气中で酢酸塩を分解したのち、大気中 800 °C で 5 時間焼成した。

比表面積を、BET 法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表 1 に示す。

【0027】

(c) 粉末混合法

La₂O₃ と、CoO をモル比で 1 : 2 の割合で、ボールミルで混合し（ポット容積 0.86 リットル、ボール量；5 mm , 10 mm ともポット容積の 15%、ボール材質 ジルコニア、分散媒 エタノール 200 ml、混合時間 20 時間）、エバポレータでエタノールを蒸発除去し、大気中 850 °C で 5 時間焼成した。比表面積を、BET 法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表 1 に示す。

【0028】

比較例 2 (LaMnO₃ の調製)

La₂O₃ と、MnO₂ をモル比で 1 : 2 に混合して、比較例 1 の (c) 粉末混合法に準じて、複合酸化物を作成した。比表面積を、BET 法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表 2 に示す。

【0029】

比較例 3 (La₂CuO₄ の調製)

La(COOCH₃)₃ · 1.5H₂O と、Cu(COOCH₃)₂ · H₂O をモル比で 2 : 1 に混合して、比較例 1 の (b) 蒸発乾固法に準じて、複合酸化物を作成した。比表面積を、BET 法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表 3 に示す。

10

20

30

40

50

【0030】

比較例4 (Nd_2CuO_4 の調製)

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をモル比で2 : 1に混合して、比較例1の(b)の蒸発乾固法に準じて、複合酸化物を作成した。比表面積を、BET法により測定した。焼成後の生成相および比表面積を表4に示す。

【0031】

比較例5 (LaSrMnO_3 の調整)

$\text{La}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Sr}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をモル比で1 : 1に混合して、比較例1の(a)の粉末混合法、(b)の蒸発乾固法に準じて、複合酸化物を作成した。焼成後の生成相および比表面積を表6に示す。

10

【0032】

【表1】

	実施例 1				比較例 1			
	粉末混合法		蒸発乾固法		共沈法			
	生成相	比表面積 (m ² /g)	生成相	比表面積 (m ² /g)	生成相	比表面積 (m ² /g)	生成相	比表面積 (m ² /g)
焼成前	La(OH) ₃ +Co ₃ O ₄	67.9	La ₂ O ₃ +CoO	-	La(COOCH ₃) ₃ · 1.5H ₂ O +Co(COOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	-	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O +Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	-
焼成後 (焼成温度)								
500 °C	amO ₃ +Co ₃ O ₄	-	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	-
550	LaCoO ₃	40.7	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	-
600	LaCoO ₃	18.3	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	12.9	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄	-
650	LaCoO ₃	-	La ₂ O ₃ +CoO	-	-	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄ +LaCoO ₃	-
700	LaCoO ₃	-	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄ +LaCoO ₃	-	LaCoO ₃	10.0
750	LaCoO ₃	5.7	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄ +LaCoO ₃	-	LaCoO ₃	-
800	LaCoO ₃	-	La ₂ O ₃ +CoO	-	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄ +LaCoO ₃	5.2	LaCoO ₃	-
850	LaCoO ₃	-	La ₂ O ₃ 、一部がLaCoO ₃	-	LaCoO ₃ 、一部がLa ₂ O ₃	2.5	LaCoO ₃	-
900	LaCoO ₃	1.6	LaCoO ₃	-	LaCoO ₃	-	LaCoO ₃	-

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	実施例 2		比較例 2	
			粉末混合法	
	生成相	比表面積 (m^2/g)	生成相	比表面積 (m^2/g)
焼成前	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	85.5	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
焼成後 (焼成温度)				
500 $^\circ\text{C}$	amo. + Mn_2O_3	-	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
550	amo. + LaMnO_3	-	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
600	amo. + LaMnO_3	38.8	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
650	LaMnO_3	-	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
700	$\text{LaMnO}_3 + \text{MnO}_3$	-	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
750	$\text{LaMnO}_3 + \text{MnO}_3$	18.0	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
800	$\text{LaMnO}_3 + \text{MnO}_3$	13.8	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	-
850	-	-	LaMnO_3	5.0
900	-	5.4	-	-

10

20

30

【 0 0 3 4 】

【 表 3 】

	実施例 3		比較例 3	
			蒸発乾固法	
	生成相	比表面積 (m^2/g)	生成相	比表面積 (m^2/g)
焼成前	$Cu_2O+La(OH)_3$	88.4	$La(COOCH_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ $+Cu(COOCH_3)_2 \cdot H_2O$	-
焼成後 (焼成温度)				
500°C	amo. +CuO	-	La_2O_3+CuO	-
550	La_2CuO_4+CuO	32.5	La_2O_3+CuO	-
600	La_2CuO_4	-	La_2O_3+CuO	-
650	La_2CuO_4	17.5	La_2O_3+CuO	-
700	La_2CuO_4	-	La_2O_3+CuO	-
750	La_2CuO_4	-	La_2O_3+CuO	-
800	La_2CuO_4	-	CuO	-
			$+La_2CuO_4$ (ごく一部)	-
850	La_2CuO_4	-	La_2CuO_4	1.6
900	La_2CuO_4	-	-	-

10

20

30

【 0 0 3 5 】

【 表 4 】

	実施例 4		比較例 4	
			蒸発乾固法	
	生成相	比表面積 (m^2/g)	生成相	比表面積 (m^2/g)
焼成前	$\text{Cu}_2\text{O}+\text{Nd}(\text{OH})_3$	40.0	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $+\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
焼成後 (焼成温度)				
500 °C	amo. + $\text{CuO}+\text{Cu}_{13}\text{Nd}$	-	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
550	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$	28.7	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
600	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$	-	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
650	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$	16.5	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
700	-	-	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
750	-	-	$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{CuO}$	-
800	-	-	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$	1.2
850	-	-	Nd_2CuO_4	1.4
900	-	-	-	-

10

20

30

【 0 0 3 6 】

【 表 5 】

	実施例 5		実施例 6	
	生成相	比表面積 (m^2/g)	生成相	比表面積 (m^2/g)
焼成前	$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{La}(\text{OH})_3$	77.2	$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{La}(\text{OH})_3$	81.9
焼成後 (焼成温度)				
500℃	amo. +CuO	-	amo. +(La, Ca)CoO ₃	-
550	La(Co, Ta)O ₃	41.3	(La, Ca)CoO ₃	45.7
600	-	-	-	-
650	-	-	-	-
700	-	-	-	-
750	-	-	-	-
800	-	-	-	-
850	-	-	-	-
900	La(Co, Ta)O ₃	6.6	(La, Ca)CoO ₃	4.4

【 0 0 3 7 】

【 表 6 】

10

20

30

	実施例 7	比較例 5				
		粉末混合法		蒸発乾固法		
		生成相	比表面積 (m ² /g)	生成相	比表面積 (m ² /g)	
焼成前	La(OH) ₃ +Mn ₂ O ₃	125.4	La ₂ O ₃ +SrCO ₃ +MnO ₂	-	La(COOCH ₃) ₂ ·1.5H ₂ O +Sr(COOCH ₃) ₂ ·0.5H ₂ O +Mn(COOCH ₃) ₂ ·4H ₂ O	-
焼成後 (焼成温度)						
500°C	amo.+(La, Sr)MnO ₃	-	-	-	-	-
550	amo.+(La, Sr)MnO ₃	-	-	-	-	-
600	(La, Sr)MnO ₃	45.3	-	-	La ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃	-
650	(La, Sr)MnO ₃	24.7	-	-	La ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃	-
700	(La, Sr)MnO ₃	-	-	-	La ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃	-
750	(La, Sr)MnO ₃	-	-	-	La ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃	-
800	(La, Sr)MnO ₃	-	-	-	La ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃	-
			La ₂ O ₃ ごく一部分が	9.0	La ₂ O ₃ ごく一部分が	-
			La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃		La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	
850	(La, Sr)MnO ₃	-	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	5.5	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	5.2
900	(La, Sr)MnO ₃	10.5	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	4.3	-	-

【 0 0 3 8 】

【 表 7 】

実施例 8		
	生成相	比表面積 (m^2/g)
焼成前	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	98.2
焼成後 (焼成温度)		
500 $^\circ\text{C}$	amo. + Mn_2O_3	-
550	amo. + $\text{La}(\text{Mn}, \text{Ta})\text{O}_3$	-
600	$\text{La}(\text{Mn}, \text{Ta})\text{O}_3$	37.9
650	$\text{La}(\text{Mn}, \text{Ta})\text{O}_3$	26.5
700	-	-
800	-	-
900	$\text{La}(\text{Mn}, \text{Ta})\text{O}_3$	9.7

10

20

【 0 0 3 9 】

【 発明の効果 】

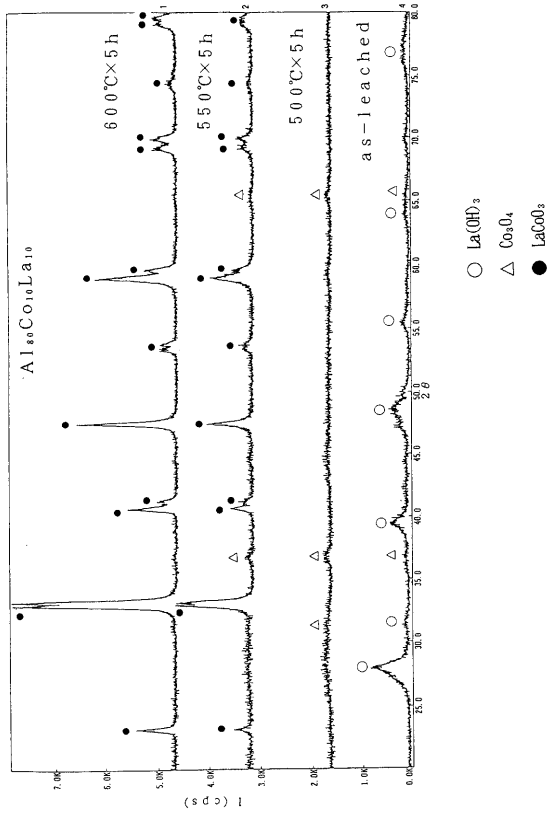
本発明の複合酸化物の製造方法は、化学処理をすることにより微細化した材料を用いることにより低温で複合酸化物を合成できるため、非常に比表面積の大きい複合酸化物を得ることを可能にするものである。従って、複合酸化物として優れた性能を発揮することが期待できることから、触媒、超伝導体、圧電体、センサー、燃料電池の電解質など、あらゆる用途において、利用することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 1 のリーチング後および焼成後の生成相の X 線回折パターンである。

【 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
// H 0 1 M 8/02 H 0 1 M 8/02 M

(72)発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅 1 1 - 8 0 6

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 6 7 2 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C01G 1/00-57/00
B01J 21/00-38/74
H01M 8/02