(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/064508 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 37/00 (2006.01) *C07C 59/08* (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01) *C07C 59/265* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078391

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 24 日(24.10.2014)

(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 2013-223843 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 藤 祐輔 (FUJI, Yusuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 水木 一博 (MIZUKI, Kazuhiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 本多 俊彦 (HONDA, Toshihiko); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

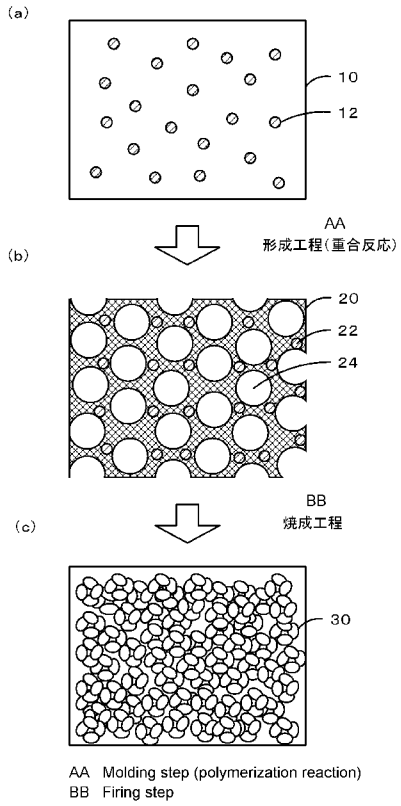
(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目１６番２６号ＳＣ伏見ビル Aichi (JP).

(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.

[続葉有]

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR OXIDE POWDER

(54) 発明の名称 : 酸化物粉末の製造方法



(57) **Abstract**: This production method for an oxide powder includes: a molding step for reacting a metal complex solution (10) obtained from a reaction of a metal ion and a chelating agent, and a polymerization agent that experiences associated foam formation during the polymerization reaction, and molding a complex polymer (20); and a firing step for firing the molded complex polymer. The polymerization agent is preferably an organic compound having at least two or more isocyanate groups. The chelating agent is preferably one having at least one or more carboxyl groups, and at least one or more hydroxyl groups. In the molding step, it is preferable to use a metal complex solution that includes two or more metallic elements.

(57) 要約: 本発明の酸化物粉末の製造方法は、金属イオンとキレート剤とを反応させて得た金属錯体溶液１０と重合反応時に発泡を伴う重合剤とを反応させて錯体重合体２０を形成する形成工程と、形成した錯体重合体を焼成する焼成工程と、を含むものである。また、重合剤は、少なくとも２以上のイソシアネート基を有する有機化合物であることが好ましい。キレート剤は、少なくとも１以上のカルボキシル基と、少なくとも１以上のヒドロキシル基とを有するものが好ましい。形成工程では、２種以上の金属元素を含む金属錯体溶液を用いることが好ましい。

WO 2015/064508 A1

(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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 酸化物粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、酸化物粉末の製造方法としては、複合酸化物を形成する金属の炭酸塩、水酸化塩、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた１種以上と、オキシカルボン酸又は、ポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶液中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成するものが提案されている（例えば、特許文献１参照）。この製造方法では、錯体重合体の焼成により、単一相からなる高性能な複合酸化物を製造することができるとしている。また、酸化物粉末の製造方法としては、ランタンクロマイト系酸化物を作製するにあたり、有機金属キレート錯体水溶液を噴霧乾燥して錯体粉末を作製し、この錯体粉末を焼成するものが提案されている（例えば、特許文献２参照）。この製造方法では、原料として分子レベルで均一な出発原料を使用することにより、低い焼成温度で単相のランタンクロマイト系酸化物を製造することができるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平６－１１５９３４号公報

特許文献2：特開２００１－３４２０５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１に記載された酸化物粉末の製造方法では、単一相の複合酸化物を得ることができるとしているが、得られた酸化物の粒子サイズについては、考慮していなかった。また、特許文献２に記載された酸化物では、分子レベルで均一な原料により、低温度で単相の酸化物を得ること

ができるとしているが、得られた酸化物の粒子サイズについては、考慮していなかった。

[0005] 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、粒径をより小さくすることができる酸化物粉末の製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、金属錯体溶液と、重合反応時に発泡を伴う重合剤を用いて、発泡体である錯体重合体を形成し、この錯体重合体を焼成すると、酸化物粉末の１次粒径をより小さくすることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明の酸化物粉末の製造方法は、

金属イオンとキレート剤とを反応させて得た金属錯体溶液と重合反応時に発泡を伴う重合剤とを反応させて錯体重合体を形成する形成工程と、

前記形成した錯体重合体を焼成する焼成工程と、

を含むものである。

発明の効果

[0008] 本発明の酸化物粉末の製造方法は、得られる酸化物粉末の粒径をより小さくすることができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、錯体重合体の形成時に発泡を伴うことにより、錯体重合体の内部に微細な気孔（泡）が閉じこめられ、これにより、効率よく金属錯体の存在密度を低下させることができるものと考えられる。このように、金属錯体の存在密度を低下することができると、焼成時に小さな粒子になりやすいことから、酸化物粉末の粒径、特に１次粒子の粒径を、例えばナノオーダーの粒径など、より小さくすることができるものと推察される。ここで、「ナノオーダー」とは、粒子が１０００ｎｍ以下であることをいうものとする。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の酸化物粉末の製造方法の各工程の説明図。

[図2]実験例３及び実験例１１のＸＲＤ測定結果。

[図3]実験例３及び実験例１１のＳＥＭ画像。

[図4]実験例１２～１５のＸＲＤ測定結果。

[図5]実験例１６～１８のＸＲＤ測定結果。

[図6]実験例１９～２１のＳＥＭ画像。

発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明を実施するための形態を図面を用いて説明する。図１は、酸化物粉末の製造方法の各工程の説明図であり、図１（ａ）が錯体溶液１０の説明図、図１（ｂ）が錯体重合体２０の説明図、図１（ｃ）が酸化物粉体の説明図である。本実施形態の酸化物粉末の製造方法は、（１）金属イオンとキレート剤とを反応させ金属錯体溶液を得る溶液調製工程と、（２）金属錯体溶液と重合反応時に発泡を伴う重合剤とを反応させて錯体重合体を形成する形成工程と、（３）形成した錯体重合体を焼成する焼成工程とを含むものとしてもよい。なお、金属錯体溶液を事前に調製し、溶液調製工程を省略してもよい。

[0011] （１）溶液調製工程

この工程では、金属イオンとキレート剤とを反応させ金属錯体溶液を得る。金属イオンは、目的とする酸化物粉末に応じて１種以上を適宜選択するものとする。例えば、目的とする酸化物粉末としては、１種の金属元素を含む酸化物としてもよいし、少なくとも２種以上の金属元素を含む複合酸化物としてもよい。１種の金属元素を含む酸化物としては、例えば、Al_2O_3、SiO_2、ＭｇＯ、ZrO_2などが挙げられる。２種以上の金属元素を含む複合酸化物としては、例えば、一般式ABO_3で表されるペロブスカイト型の複合酸化物としてもよい。この複合酸化物としては、Ａサイトが Ｌａ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂｉ、Ｐｂ及びＡｇから選ばれる１種以上を含み、ＢサイトがＣｒ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｔａ及びＺｒから選ばれる１種以上を含むものとしてもよい。このうち、ＡサイトがＬａ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選ばれる１種以上を含み、ＢサイトがＣｒ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ及びＴｉから選ばれる１種以上を含むことが好ましい。この一般式ABO_3の複合酸化物では、Ａ

サイトの主たる元素を置換する１以上の元素をこのＡサイトに含むものとしてもよいし、Ｂサイトの主たる元素を置換する１以上の元素をこのＢサイトに含むものとしてもよい。複合酸化物としては、例えば、一般式$La_{1-x}A_xCr_{1-y}B_yO_3$（但し、Ａは第２族元素から選ばれる１以上の元素、ＢはＭｇ及び遷移金属元素から選ばれる１以上の元素、０≦ｘ≦０．５、０≦ｙ≦０．５）などが挙げられる。また、複合酸化物としては、例えば、一般式$LaNiO_3$、$BaTiO_3$、$LaCoO_3$などが挙げられる。この工程では、上記酸化物のうち、目的とする金属イオンを用いて金属錯体溶液を調整すればよい。例えば、目的とする酸化物粉末が２種以上の金属元素を含む場合は、２種以上の金属元素を含む金属錯体溶液を調製する。

[0012] 金属イオンは、例えば、金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、酢酸塩などの有機酸塩などを用いることができ、このうち焼成時に除去しやすい有機酸塩が好ましい。また、有機酸塩では、発泡を伴う重合剤との脱炭酸反応数が増えることにより金属錯体の存在密度をより低下することができ、好ましい。なお、この製造方法において、複数種の金属イオンを用いる際には、そのすべてを有機酸塩とすることが好ましい。有機酸塩としては、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、安息香酸塩などが挙げられ、このうち酢酸塩が好ましい。金属錯体を形成するキレート剤は、例えば、少なくとも１以上のカルボキシル基、及び／又は、少なくとも１以上のヒドロキシル基を有する有機酸である。より詳しくは、このキレート剤は、２以上のヒドロキシル基（カルボキシル基も含む）を有し、且つ１以上のカルボキシル基を有する有機酸である。このキレート剤は、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、グリセリン酸、オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、乳酸及びグリコール酸などから選ばれる１種以上を用いることができ、このうちクエン酸及び乳酸が好ましい。金属イオンの量及びキレート剤の量は、用いる金属元素の種類（価数）やキレート剤の配位数などに応じて適宜設定するものとすればよい。金属錯体溶液に用いる溶媒は、水のほか、アルコールやアセトンなどの有機溶媒などが挙げられるが、このうち金属イオンの溶解性を考慮すると

、水が好ましい。金属錯体溶液に含まれる金属錯体の濃度は、比較的高い方が好ましく、１ｍｏｌ／Ｌ以上であることが好ましく、３ｍｏｌ／Ｌ以上であることがより好ましい。例えば、この工程では、金属イオンとキレート剤とを溶媒に溶解し金属錯体としたのち、この溶媒を揮発させ、より金属錯体の濃度を高めるものとしてもよい。こうすれば、溶媒を水とした場合に、次の重合反応を行う形成工程で、水との反応などの副反応をより抑制することができる。図１（ａ）に示すように、この工程で得られた金属錯体溶液１０には、金属錯体１２が含まれている。

[0013] （２）形成工程

この工程では、金属錯体溶液と重合反応時に発泡を伴う重合剤とを反応させて錯体重合体を形成する。この工程において、重合時に発泡を伴うことにより、錯体重合体内に微細な気孔（泡）が閉じこめられ、効率よく金属錯体の存在密度を低下させることができる。このように、金属錯体の存在密度を低下することができると、焼成時により小さな１次粒子となりやすい。この重合剤は、少なくとも２以上のイソシアネート基を有する有機化合物であるものとしてもよい。この重合剤は、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）などから選ばれる１種類以上を用いることができる。このうち、ＨＤＩがより好ましい。また、添加する重合剤の量に応じて、焼成後の酸化物粉末の１次粒径を制御することができる。例えば、重合剤の量がより多いと、より小さい１次粒子が得られる。この工程において、金属錯体溶液の金属イオンの全量Ｍ（ｍｏｌ）に対する重合剤の添加量Ｌ（ｍｏｌ）の比であるＬ／Ｍが、５以上１００以下の範囲で金属錯体溶液と重合剤とを反応させるものとしてもよい。このＬ／Ｍが５以上では、ナノオーダーの１次粒子を有する酸化物粉末が得られやすい。また、Ｌ／Ｍが１００以下では、重合剤の添加量をより抑制することができ、好ましい。このＬ／Ｍは、得られる１次粒子のサイズ範囲がナノオーダーのうち比較的大きいときにはより小さい値（例えば、Ｌ／Ｍが３５未満）になるようにし、得られる

１次粒子のサイズ範囲がナノオーダーのうち比較的小さいときには、より大きい値（例えば、Ｌ／Ｍが３５以上）になるようにすればよい。重合反応温度は、例えば、室温（２０℃～２５℃）としてもよい。重合反応時間は、錯体重合体の量に応じて適宜設定するが、例えば、数分～数十分としてもよい。このようにして得られた錯体重合体は、スポンジ状の固体（発泡体）であるので、容易に取り扱うことができ、回収率をより高めることができる。図１（ｂ）に示すように、この工程で得られた錯体重合体２０は、空孔２４が多数含まれた発泡体として構成され、金属イオン２２が分散した構造を有する。

[0014] （３）焼成工程

この工程では、錯体重合体を焼成する。この焼成工程では、例えば、錯体重合体に含まれる有機物を除去する熱処理を行ったのち、この熱処理温度以上の温度で焼成処理するものとしてもよい。熱処理温度は、錯体重合体に含まれる有機物が熱分解する温度で適宜行えばよく、例えば、４００℃以上７００℃以下の範囲、より好ましくは、５００℃以上６００℃以下の範囲としてもよい。熱処理時間は、錯体重合体の量に応じて適宜設定するが、例えば、１時間以上２４時間以下とすることができる。焼成温度は、例えば、目的とする酸化物が得られる温度に適宜設定すればよく、例えば、５００℃以上１２００℃以下の範囲とすることができる。酸化物粉末が一般式$LaCrO_3$、$LaNiO_3$、$LaCoO_3$などである場合は、焼成温度は、８５０℃以上１１００℃以下の範囲が好ましい。酸化物粉末が一般式$BaTiO_3$、$SrTiO_3$などである場合は、焼成温度は、６００℃以上１０００℃以下の範囲が好ましい。焼成時間は、錯体重合体の量、粉末の狙い粒子径や結晶性に応じて適宜設定するが、例えば、１時間以上２４時間以下とすることができる。熱処理及び焼成処理において、錯体重合体を載置する載置材（容器；さや）は、特に問わないが、容器と酸化物粉末とが反応しないものを用いることが好ましい。この載置材は、白金箔や白金るつぼを用いることができる。上記工程を経て、酸化物粉末を得ることができる。

[0015] 上記製造工程により得られた酸化物粉末は、１次粒子３０の平均粒径がナノオーダー（１０００ｎｍ以下）を示す（図１（ｃ）参照）。この理由は、以下のように考えられる。例えば、錯体重合体の形成時に発泡を伴うことにより、錯体重合体の内部に微細な気孔（泡）が閉じこめられ、これにより、効率よく金属錯体の存在密度を低下させることができる。こうすれば、焼成時に小さな粒子になりやすく、酸化物粉末の１次粒子の粒径を、例えばナノオーダーの粒径など、より小さくすることができる。また、重合剤の添加比率に応じて酸化物粉末の粒子サイズを制御することができるため、その後の粉砕処理工程などをより簡便にすることができる。更に、本実施形態の製造工程では、金属元素の全モル数に対して比較的少ない添加量（例えば、Ｌ／Ｍが１００以下）の重合剤でナノオーダーの１次粒子の酸化物粉末を得ることができるため、原料使用量が少なくて済み、コストや混合時の手間などをより低減することができる。更にまた、本実施形態の重合反応では、加熱が不要であり、且つ比較的速い反応であるため、ランニングコストをより低減することができる。そしてまた、錯体重合体は、スポンジ状の固体（発泡体）であるので、容易に取り扱うことができ、回収率をより高めることができる。そして更に、錯体重合体の焼成という、より容易な工程で単相の酸化物を得ることができる。

[0016] 酸化物粉末の１次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して算出するものとする。１次粒子の平均粒径は、ＳＥＭにより２００００倍～５００００倍の範囲で試料を観察し得られたＳＥＭ画像に含まれる各々の粒子の最長長さを求め、求めた最長長さを加算して粒子数で除算することにより、得られた値を平均粒径（ｎｍ）とする。

[0017] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

実施例

[0018] 以下には、酸化物粉末を具体的に製造した例を実験例として説明する。なお、実験例１～５、１２～２０が本発明の実施例に相当し、実験例６～１１

、２１が比較例に相当する。

[0019] ［実験例１～５］

酢酸ランタン１．５水和物を０．６８６ｇ、酢酸クロムを０．４５８ｇ秤量し、純水３６ｇとキレート剤としての乳酸１０．０ｇとを加え９０℃で１時間溶解させた。溶解後、投入水分の８０％が蒸発するまで加熱し、室温まで冷却して金属錯体溶液を得た。次に、全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）に対して１０～５０倍の添加量Ｌ（ｍｏｌ）のヘキサメチレンジイソシアネート（発泡を伴う重合剤：ＨＤＩ）を投入し、発泡重合させ、スポンジ状の錯体重合体を得た（形成工程）。重合反応は約１０分で完了した。次に、この錯体重合体を白金箔上、６００℃で５時間熱処理したあと、１０００℃で１０時間焼成した（焼成工程）。全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）に対する重合剤の添加量Ｌ（ｍｏｌ）の比であるＬ／Ｍ値が１０、２０、３０、４０、５０となるように形成工程を行ったものをそれぞれ実験例１～５とした。

[0020] ［実験例６～１０］

酢酸ランタン１．５水和物を０．６８６ｇ、酢酸クロムを０．４５８ｇ秤量し、純水３６ｇとクエン酸９６ｇとを加え９０℃で１時間溶解させた。次に、全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）に対して１０～１００倍の添加量Ｌ（ｍｏｌ）のエチレングリコール（発泡を伴わない重合剤：ＥＧ）を投入し、２１時間重合反応させ、室温まで冷却して水飴状の重合体を得た。次に、この重合体を白金るつぼ内６００℃で５時間熱処理したあと、１０００℃で１０時間焼成した。Ｌ／Ｍ値が１０、２０、３０、５０、１００となるように形成工程を行ったものをそれぞれ実験例６～１０とした。

[0021] ［実験例１１］

酸化ランタンを０．６６ｇ、酸化クロムを０．３０ｇ秤量し、溶媒にエタノールを用いて１時間、瑪瑙乳鉢で混合し、８０℃で５時間乾燥させ混合粉を得た。次に、面圧１０ｋｇ／ｃｍ^{2}で１軸プレス成形したあと、面圧３ｔ／ｃｍ^{2}でＣＩＰ成形した。得られた成形体を１０００℃で１０時間、焼成して焼成体を作製し、この焼成体を瑪瑙乳鉢で粉砕して粉末化した。得られた粉末

を実験例１１とした。

[0022] ［実験例１２～１５］

キレート剤として酒石酸、クエン酸、もしくは乳酸とクエン酸の重量比１：１混合物を用い、Ｌ／Ｍ値を３０とした以外は、実験例１と同様の工程を経て得られた酸化物粉末をそれぞれ実験例１２～１４とした。また、発泡を伴う重合剤としてジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を用い、Ｌ／Ｍ値を３０とした以外は、実験例１と同様の工程を経て得られた酸化物粉末を実験例１５とした。

[0023] ［実験例１６～１８］（$La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$、$LaNiO_3$、$BaTiO_3$）

酢酸ランタン１．５水和物を０．７７３ｇ、酢酸カルシウム１水和物を０．０９９ｇ、酢酸クロムを０．６４５ｇ秤量して用い、Ｌ／Ｍ値を３０とした以外は、実験例１と同様の工程を経て得られた酸化物粉末を実験例１６とした。酢酸ランタン１．５水和物を０．８５８ｇ、酢酸ニッケル４水和物を０．６２２ｇ秤量して用い、Ｌ／Ｍ値を３０とした以外は、実験例１と同様の工程を経て得られた酸化物粉末を実験例１７とした。チタンラクテート（マツモトファインケミカルズ製）を１．５０２ｇ、酢酸バリウムを０．６５７ｇ秤量して用い、Ｌ／Ｍ値を３０とした以外は、実験例１と同様の工程を経て得られた酸化物粉末を実験例１８とした。

[0024] ［実験例１９］（$LaCoO_3$）

酢酸ランタン１．５水和物を３．４３ｇ、酢酸コバルト４水和物を２．４９ｇ秤量し、純水１８０ｇとキレート剤としてのクエン酸３６ｇとを加え９０℃で１時間溶解させた。溶解後、投入水分の８０％が蒸発するまで加熱し、室温まで冷却して金属錯体溶液を得た。次に、全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）に対して２０倍の添加量Ｌ（ｍｏｌ）のヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）を投入し、発泡重合させ、スポンジ状の錯体重合体を得た。次に、この錯体重合体を６００℃で５時間熱処理したあと、１０００℃で１０時間焼成した。得られた酸化物粉末を実験例１９とした。

[0025] ［実験例２０］（$LaCoO_3$）

コバルト原料を硝酸コバルト６水和物２．９１ｇとした以外は実験例１９と同様の工程を経て得られた酸化物粉末を実験例２０とした。

[0026] ［実験例２１］（$LaCoO_3$）

酢酸ランタン１．５水和物を３．４３ｇ、硝酸コバルト６水和物２．９１ｇ秤量し、純水１８０ｇとキレート剤としてのクエン酸３６ｇとを加え９０℃で１時間溶解させた。溶解後、投入水分の８０％が蒸発するまで加熱し、室温まで冷却して金属錯体溶液を得た。次に、全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）に対して２０倍の添加量Ｌ（ｍｏｌ）のエチレングリコール（発泡を伴わない重合剤：ＥＧ）を投入し、重合させ、水飴状の錯体重合体を得た。次に、この錯体重合体を６００℃で５時間熱処理したあと、１０００℃で１０時間焼成した。得られた酸化物粉末を実験例２１とした。

[0027] （平均粒径）

上記得られた粉末は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して１次粒子の平均粒径を測定した。測定は、走査型電子顕微鏡（日立製作所製Ｓ－４７００）を用い、２００００倍～５００００倍の範囲で試料を観察しＳＥＭ画像を得た。得られたＳＥＭ画像に含まれる各々の粒子の最長長さを求め、求めた最長長さを粒子の粒径と仮定し、この粒径を加算して粒子数で除算することにより、得られた値を平均粒径（ｎｍ）とした。

[0028] （Ｘ線回折測定）

作製した酸化物粉末に対して、Ｘ線回折装置（理学電機製ＲＩＮＴ２５００）を用いてＸ線回折測定を行い、結晶相の解析を行った。Ｘ線回折測定は、ＣｕＫα線源，５０ｋＶ，３００ｍＡ，2θ＝２０～７０°の条件で行った。各焼結体から得られたＸ線回折パターンから結晶相を同定した。

[0029] （結果と考察）

図２は、実験例３及び実験例１１のＸＲＤ測定結果である。図３は、実験例３及び実験例１１のＳＥＭ画像である。図４は、実験例１２～１５のＸＲＤ測定結果である。図５は、実験例１６～１８のＸＲＤ測定結果である。図６は、実験例１９～２１のＳＥＭ画像である。また、実験例１～１１の酸化

物組成、全金属イオン量Ｍ（ｍｏｌ）、キレート剤、重合剤、重合剤の添加量Ｌ（ｍｏｌ）、Ｌ／Ｍ値、１次粒子の平均粒径（ｎｍ）、収率（％）をまとめて表１に示す。また、実験例１２～２１の測定結果について、まとめて表２に示す。図２に示すように、固相合成により作製した実験例１１では、異相が多く含まれているのに対し、実験例３では、単相の複合酸化物が得られることがわかった。また、図３に示すように、固相法で作製した実験例１１では、粉砕工程などナノオーダーの粒子を得るのに労力を要するのに対し、実験例３では、ナノオーダーの酸化物粉末が得られることがわかった。また、表１に示すように、発泡を伴わない重合剤であるエチレングリコールを用いた実験例６～１０では、ナノオーダーの小さな平均粒径にしようとすると、エチレングリコールの添加量Ｌをより多く要することがわかった。例えば、２００ｎｍ以下の粒径にしようとすると、Ｌ／Ｍ値が５０以上、即ち、全金属イオン量の５０倍以上の重合剤が必要であった。また、実験例６～１０では、得られる重合体（ゲル状物質）が極めて粘調な流体であり、容器壁面にこびり付くなど、より小さい平均粒径の酸化物粉末では、収率もより低下した。更に、重合反応には加熱を要し、反応時間も長く要した。これに対して、発泡を伴う重合剤を用いた実験例１～５では、Ｌ／Ｍ値が１０程度からナノオーダーの平均粒径の酸化物粉末が得られた。また、実験例１～５では、平均粒径を小さくすることができるため、重合剤の添加量をより低減することができる。更に、実験例１～５では、錯体重合体がスポンジ状の固体（発泡体）であるので、複合酸化物の収率の低下もより抑制することができた。

[0030]

[表1]

	酸化物組成	全金属イオン量 M(mol)	キレート剤	重合剤[1)]	重合剤添加量 L(mol)	L/M	平均粒径[2)] (nm)	収率 (%)
実験例1	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.04	10	450	90
実験例2	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.08	20	175	90
実験例3	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.12	30	90	95
実験例4	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.16	40	60	95
実験例5	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.20	50	30	95
実験例6	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	EG	0.04	10	1450	85
実験例7	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	EG	0.08	20	1000	80
実験例8	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	EG	0.12	30	475	75
実験例9	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	EG	0.20	50	210	75
実験例10	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	EG	0.40	100	35	65
実験例11[3)]	$LaCrO_3$	—	—	—	—	—	—	—

1) HDI:ヘキサメチレンジイソシアネート、EG:エチレングリコール
2) SEM画像から算出
3) 固相法による合成

[0031] [表2]

	酸化物組成	全金属イオン量 M(mol)	キレート剤	重合剤[1)]	重合剤投入量 L(mol)	L/M	平均粒径[2)] (nm)	収率 (%)
実験例12	$LaCrO_3$	0.004	酒石酸	HDI	0.12	30	200	95
実験例13	$LaCrO_3$	0.004	クエン酸	HDI	0.12	30	175	95
実験例14	$LaCrO_3$	0.004	乳酸/クエン酸混合	HDI	0.12	30	125	95
実験例15	$LaCrO_3$	0.004	乳酸	MDI	0.12	30	150	95
実験例16	$La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.12	30	200	95
実験例17	$LaNiO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.12	30	300	95
実験例18	$BaTiO_3$	0.004	乳酸	HDI	0.12	30	200	95
実験例19[3)]	$LaCoO_3$	0.02	クエン酸	HDI	0.40	20	600	95
実験例20[4)]	$LaCoO_3$	0.02	クエン酸	HDI	0.40	20	1100	95
実験例21[4)]	$LaCoO_3$	0.02	クエン酸	EG	0.40	20	1500	80

1) HDI:ヘキサメチレンジイソシアネート、MDI:ジフェニルメタンジイソシアネート
2) SEM画像から算出
3) 酢酸コバルトを原料
4) 硝酸コバルトを原料

[0032] また、図４に示すように、金属イオンの錯体溶液を作製するキレート剤として酒石酸、クエン酸、クエン酸と乳酸の混合物を用いた実験例１２～１４でも、単相の複合酸化物が得られることがわかった。また、表２に示すよう

に、実験例１２～１４でも、上記と同様にナノオーダーの平均粒径を有する酸化物粉末が得られることがわかった。また、重合剤としてジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を用いた実験例１５でも、単相の複合酸化物が得られることがわかった。また、実験例１５でも、同様にナノオーダーの平均粒径を有する酸化物粉末が得られることがわかった。また、図５に示すように、酸化物組成を変更した実験例１６～１８においても、単相の複合酸化物が得られることがわかった。また、表２に示すように、酸化物組成を変更しても、上記と同様に、ナノオーダーの平均粒径を有する酸化物粉末が得られることがわかった。したがって、発泡を伴う重合反応により錯体重合体を形成すると、１次粒子の平均粒径をより小さくすることができ、収率の低下をより低減することができることが明らかとなった。

[0033] また、図６及び表２に示すように、金属イオンの原料として硝酸塩を用いる実験例２０に比して、酢酸塩を用いる実験例１９では、１次粒子の平均粒径をより小さくすることができることがわかった。これは、例えば、酢酸塩などの有機酸塩では、重合剤との脱炭酸反応数が増えることにより、金属錯体の存在密度をより低下することができるためであると推察された。また、無機酸塩である硝酸塩を用いた場合であっても、発泡を伴わない重合剤（ＥＧ）を用いた実験例２１では平均粒径が１５００ｎｍと大きな粒子になることがわかった。特に、実験例２１では、図６の矢印に示すように、粒子同士が焼結し、巨大化する粒成長が見られた。一方、ＨＤＩ（発泡を伴う重合剤）を用いた実験例２０では実験例２１に比して小さな粒子になることがわかった。即ち、金属イオンの原料として硝酸塩を用いた場合においても、酸化物を用いた場合や発泡を伴わない製造方法に比して１次粒子の平均粒径をより小さくすることが可能であった。

[0034] 本出願は、２０１３年１０月２９日に出願された日本国特許出願第２０１３－２２３８４３号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明は、酸化物粉末を製造する技術分野に利用可能である。

符号の説明

[0036] １０　金属錯体溶液、１２　金属錯体、２０　錯体重合体、２２　金属イオン、２４　空孔、３０　１次粒子。

請求の範囲

[請求項1] 金属イオンとキレート剤とを反応させて得た金属錯体溶液と重合反応時に発泡を伴う重合剤とを反応させて錯体重合体を形成する形成工程と、

前記形成した錯体重合体を焼成する焼成工程と、

を含む酸化物粉末の製造方法。

[請求項2] 前記形成工程では、２種以上の金属元素を含む前記金属錯体溶液を用い、

前記酸化物粉末は、少なくとも２種以上の金属元素を含む複合酸化物である、請求項１に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項3] 前記重合剤は、少なくとも２以上のイソシアネート基を有する、請求項１又は２に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項4] 前記重合剤は、ジフェニルメタンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びトルエンジイソシアネートから選ばれる１種以上である、請求項３に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項5] 前記キレート剤は、少なくとも１以上のカルボキシル基、及び／又は、少なくとも１以上のヒドロキシル基を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項6] 前記キレート剤は、クエン酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、グリセリン酸、オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸及びグリコール酸から選ばれる１種以上である、請求項５に記載の酸化物粉末の製造方法。

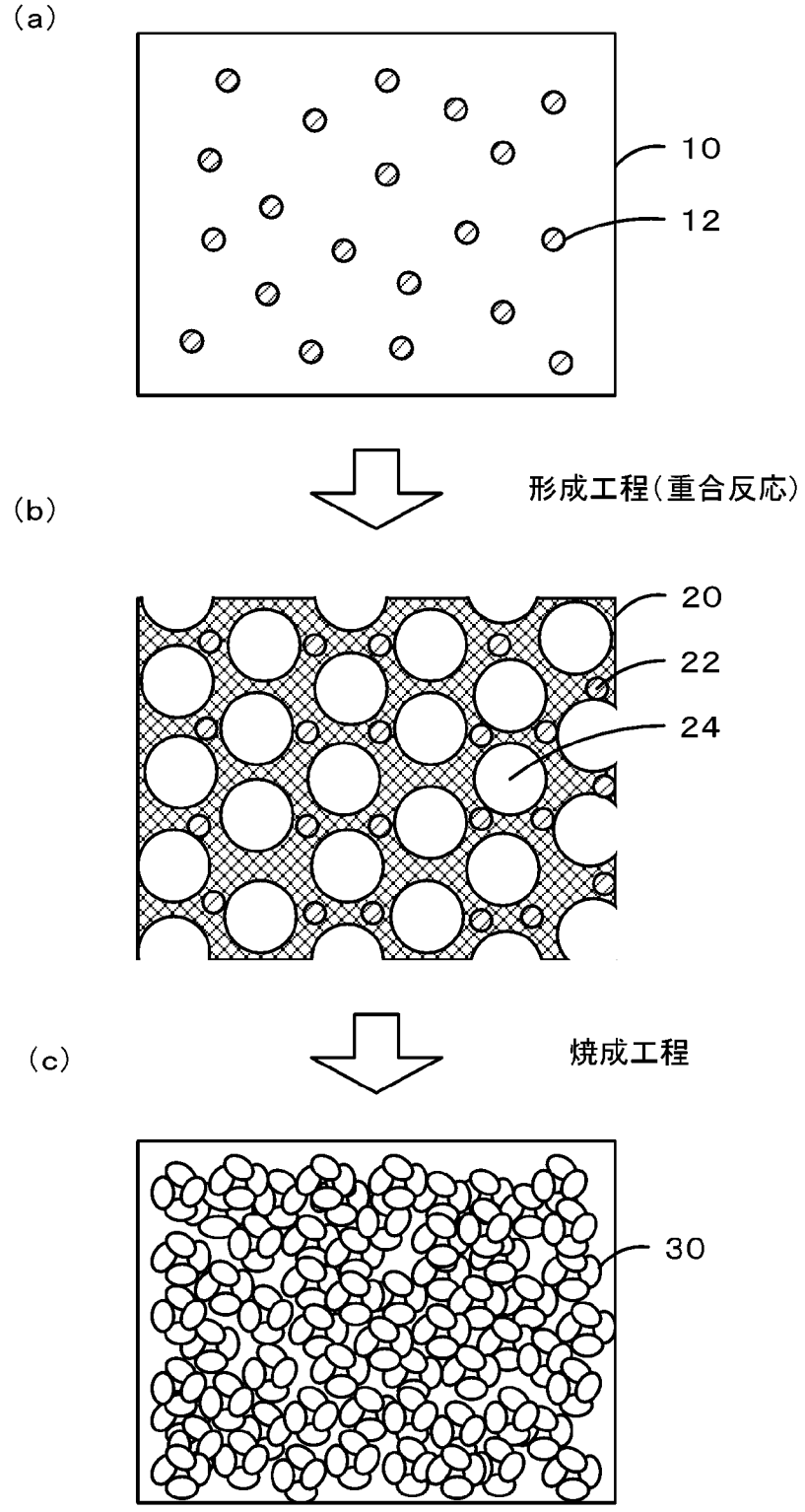
[請求項7] 前記形成工程では、前記金属イオンの全量Ｍ（ｍｏｌ）に対する前記重合剤の添加量Ｌ（ｍｏｌ）の比であるＬ／Ｍが５以上１００以下の範囲で前記金属錯体溶液と前記重合剤とを反応させる、請求項１～６のいずれか１項に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項8] 前記酸化物粉末は、一般式ABO_3で表される複合酸化物を主成分とし、前記ＡサイトがＬａ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選ばれる１種以

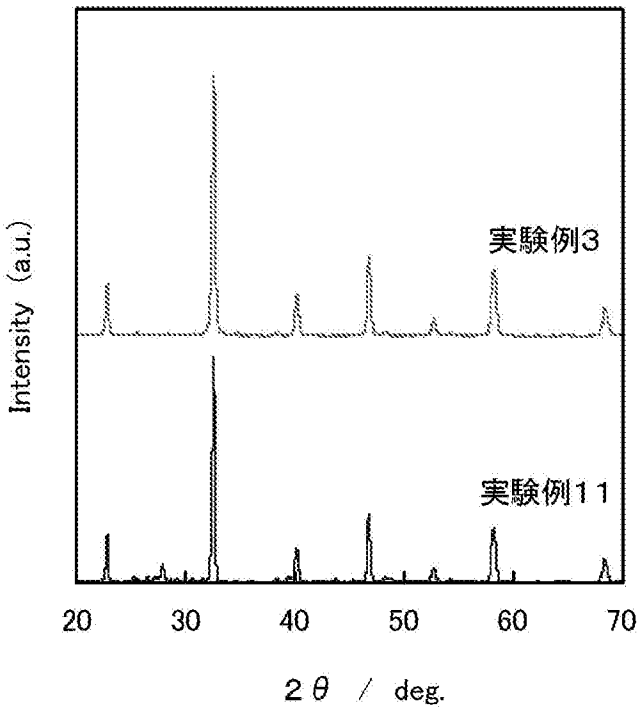
上を含み、前記ＢサイトがＣｒ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ及びＴｉから選ばれる１種以上を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の酸化物粉末の製造方法。

[請求項9] 前記形成工程では、前記金属イオンの原料として有機酸塩を用いる、請求項１～８のいずれか１項に記載の酸化物粉末の製造方法。

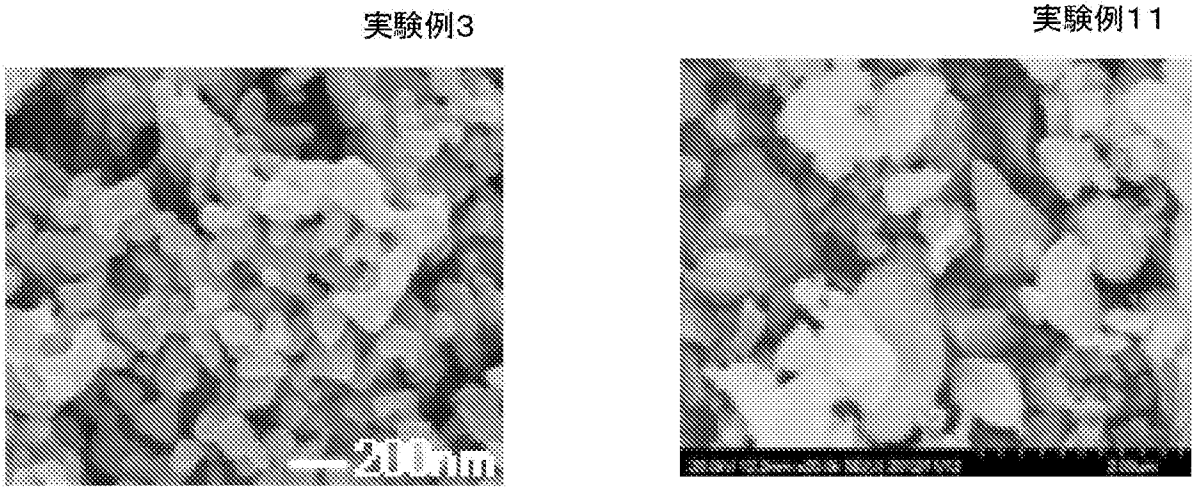
[図1]



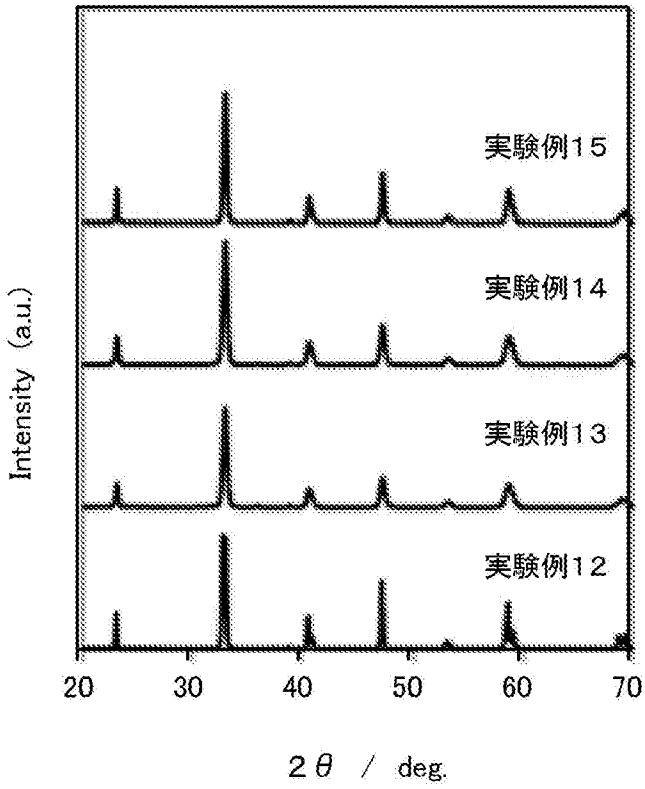
[図2]


Intensity (a.u.)
実験例3
実験例11
20
30
40
50
60
70
2θ / deg.

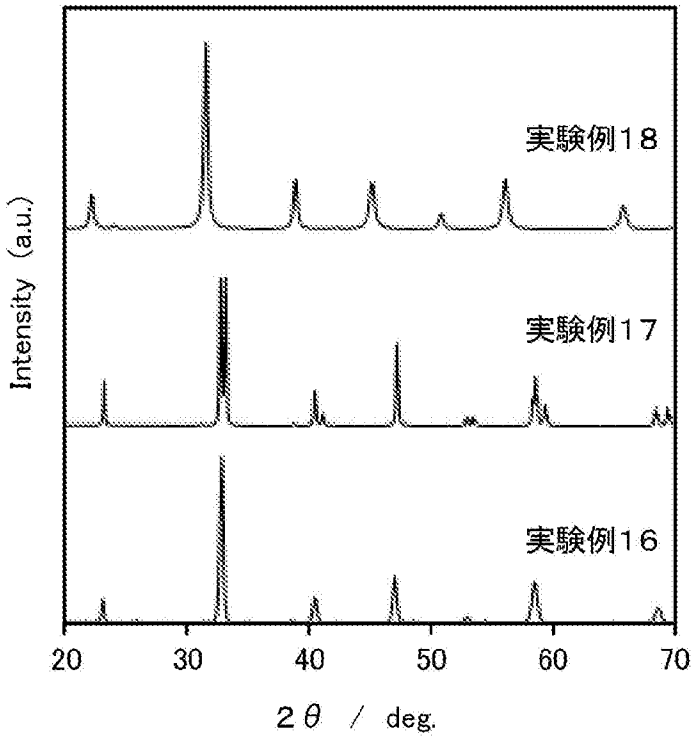
[図3]


実験例3
実験例11
200nm

[図4]

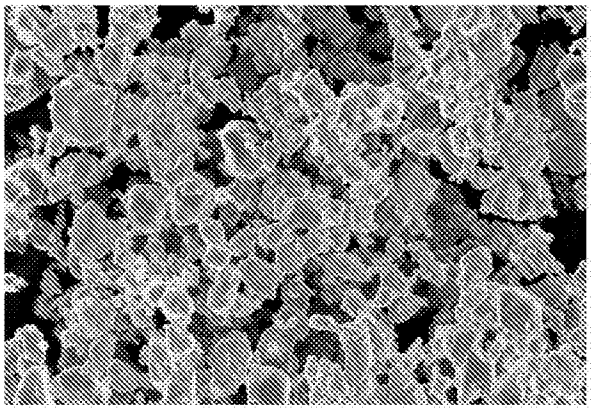

実験例15
実験例14
実験例13
実験例12
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ / deg.

[図5]

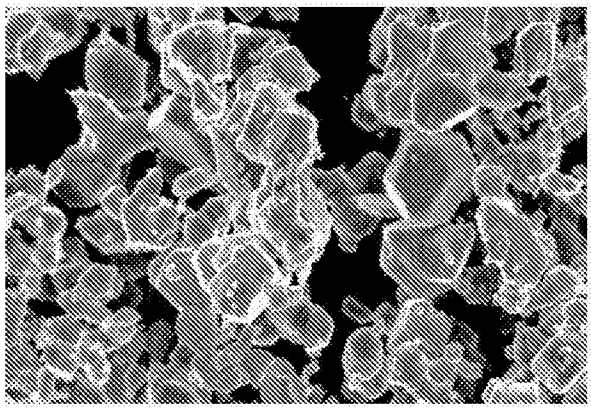

実験例18
実験例17
実験例16
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ / deg.

[図6]

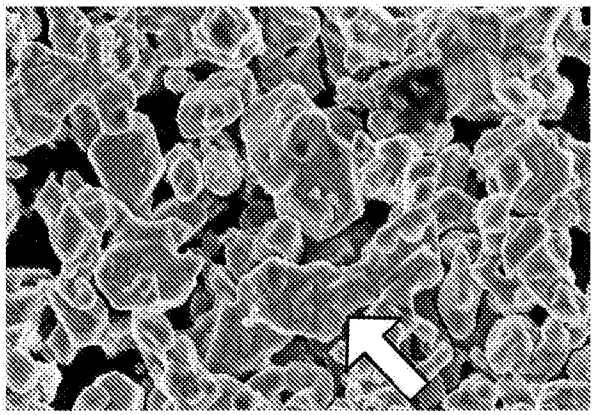
実験例19



実験例20



実験例21



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G37/00(2006.01)i, *C01G23/00*(2006.01)i, *C01G53/00*(2006.01)i, *C07C59/08*(2006.01)n, *C07C59/265*(2006.01)n

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)
C01G37/00, C01G23/00, C01G53/00, C07C59/08, C07C59/265

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y A	JP 2001-302357 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 31 October 2001 (31.10.2001), claims; paragraphs [0010] to [0069]; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-2,5-8 6-7,9 3-4
X Y A	JP 2010-30830 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; paragraphs [0018] to [0037] (Family: none)	1-2,5-7,9 6-7,9 3-4,8
Y A	JP 6-115934 A (Masato KAKIHANA), 26 April 1994 (26.04.1994), claims; paragraphs [0010] to [0045] (Family: none)	6-7,9 1-5,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
28 November, 2014 (28.11.14)	09 December, 2014 (09.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-33916 A (TOTO Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0010] to [0065]; fig. 1 to 6 (Family: none)	6-7,9 1-5,8
A	JP 6-134294 A (Institute of Gas Technology), 17 May 1994 (17.05.1994), entire text; all drawings & JP 6-305850 A & US 5240493 A & US 5338334 A & US 6093234 A & EP 552133 A1 & EP 621234 A1 & DE 69308819 C & AT 149968 T	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８３９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G37/00(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, C07C59/08(2006.01)n, C07C59/265(2006.01)n

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））

Int.Cl.　C01G37/00, C01G23/00, C01G53/00, C07C59/08, C07C59/265

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 2001-302357 A (株式会社村田製作所) 2001.10.31, 【特許請求の範囲】, 段落【００１０】－【００６９】, 【図１】－【図９】 (ファミリーなし)	1-2,5-8 6-7,9 3-4
X Y A	JP 2010-30830 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2010.02.12, 【特許請求の範囲】, 段落【００１８】－【００３７】 (ファミリーなし)	1-2,5-7,9 6-7,9 3-4,8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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	国際調査報告の発送日
２８．１１．２０１４	０９．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９２７７
宮崎　園子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
Y A	JP 6-115934 A（垣花眞人）1994.04.26, 【特許請求の範囲】, 段落【００１０】－【００４５】（ファミリーなし）	6-7,9 1-5,8
Y A	JP 2012-33916 A（ＴＯＴＯ株式会社）2012.02.16, 【特許請求の範囲】, 段落【００１０】－【００６５】,【図１】－【図６】（ファミリーなし）	6-7,9 1-5,8
A	JP 6-134294 A（インスティチュート・オブ・ガス・テクノロジー）1994.05.17, 全文, 全図 & JP 6-305850 A & US 5240493 A & US 5338334 A & US 6093234 A & EP 552133 A1 & EP 621234 A1 & DE 69308819 C & AT 149968 T	1-9