

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-70203

(P2020-70203A)

(43) 公開日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 15/00 (2006.01)	CO1G 15/00	B 4G169
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	
BO1J 37/10 (2006.01)	BO1J 37/10	
BO1J 23/08 (2006.01)	BO1J 23/08	M

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2018-203780 (P2018-203780)  
 (22) 出願日 平成30年10月30日 (2018.10.30)

(71) 出願人 592218300  
 学校法人神奈川大学  
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号  
 (74) 代理人 100106002  
 弁理士 正林 真之  
 (74) 代理人 100120891  
 弁理士 林 一好  
 (72) 発明者 新井 健司  
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内  
 (72) 発明者 本橋 輝樹  
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

最終頁に続く

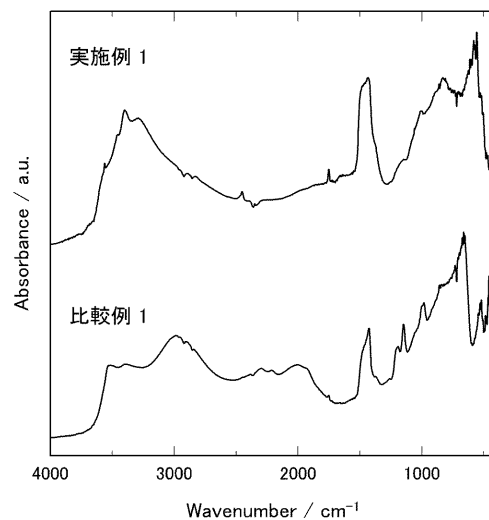
(54) 【発明の名称】 酸水酸化物及びその製造方法、プロトン伝導体、並びに触媒担体

## (57) 【要約】

【課題】 中温域で水が脱離せずに熱的安定性が高い新規の酸水酸化物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る酸水酸化物は、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、六方晶構造を有するものである。このような酸水酸化物は、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気下、300 以上で加熱することにより製造することができる。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、  
六方晶構造を有する、酸水酸化物。

## 【請求項 2】

$Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、  
X線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、回折ピークが少なくとも、  
2θ = 8.91 ~ 9.41°、18.12 ~ 18.62°、23.73 ~ 24.23°  
、27.44 ~ 27.94°、29.75 ~ 30.25°、31.73 ~ 32.23°、  
39.56 ~ 40.06°、44.93 ~ 45.43°  
の範囲に現れる結晶構造を有する、酸水酸化物。

10

## 【請求項 3】

X線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、2θ = 27.44 ~ 27.94°  
の範囲に現れる回折ピーク強度を100%としたときの、それぞれの前記回折ピークが

29 ~ 43% (2θ = 8.91 ~ 9.41°)  
11 ~ 17% (2θ = 18.12 ~ 18.62°)  
9 ~ 13% (2θ = 23.73 ~ 24.23°)  
7 ~ 11% (2θ = 29.75 ~ 30.25°)  
30 ~ 45% (2θ = 31.73 ~ 32.23°)  
5 ~ 8% (2θ = 39.56 ~ 40.06°)  
8 ~ 12% (2θ = 44.93 ~ 45.43°)

20

となる強度で現れる結晶構造を有する、請求項 2 に記載の酸水酸化物。

## 【請求項 4】

昇温速度 10 / 分で 25 から 600 まで昇温したときの質量減が、加熱前の質量  
に対し、2.7 質量% 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸水酸化物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸水酸化物を含む、プロトン伝導体。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸水酸化物を含む、触媒担体。

30

## 【請求項 7】

$Ba_2In_2O_5$  を、30 体積% 以上の水蒸気を含む雰囲気下、300 以上で加熱す  
ることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、且つ六方晶構造を有する酸水酸化  
物を得る、酸水酸化物の製造方法。

## 【請求項 8】

$Ba_2In_2O_5$  を、30 体積% 以上の水蒸気を含む雰囲気下、300 以上で加熱す  
ることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、且つ X線回折測定によって測定し  
た回折パターンにおいて、回折ピークが、2θ = 8.91 ~ 9.41°、18.12 ~ 1  
8.62°、23.73 ~ 24.23°、27.44 ~ 27.94°、29.75 ~ 30  
.25°、31.73 ~ 32.23°、39.56 ~ 40.06°、44.93 ~ 45.  
43° の範囲に現れる結晶構造を有する酸水酸化物を得る、酸水酸化物の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸水酸化物及びその製造方法、イオン伝導体、プロトン伝導体、並びに触媒  
担体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

酸水酸化物は、複数種のアニオンが同一化合物に含まれる複合アニオン化合物の一つで  
ある。この酸水酸化物は、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) と水酸化物イオン ( $OH^-$ ) が共存す

50

る化合物である。複合アニオン化合物は単純な酸化物と比較し、特異な結晶構造や配位環境を有していることから、酸水酸化物は、触媒担体、イオン伝導体、電極触媒等への応用が期待されている。

【0003】

ところで、触媒担体、イオン伝導体、電極触媒等の各種材料として用いる場合、その用途によっては中温域(400~600)で使用されることもある。しかしながら、酸水酸化物は、通常その結晶格子中に内包される水分子が約300までしか安定に存在できず、中温域では水が脱離するため、このような温度で酸化物イオン( $O^{2-}$ )と水酸化物イオン( $OH^-$ )が共存する酸水酸化物に特異的な結晶構造を維持することができない。

【0004】

このような材料として、例えば非特許文献1には、正方晶の酸水酸化物 $Ba_2In_2O_5(H_2O)_x$ が、約300より水の脱離を起こし、中温域で酸水酸化物の結晶構造を維持できないことが報告されている。なお、この正方晶 $Ba_2In_2O_5(H_2O)_x$ は、300以下の低温ではプロトン伝導性を有する材料であるが、約300以上では、水の脱離により結晶構造を維持できず、そのプロトン伝導性は失われる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】J. Bielecki, S. F. Parker, L. Mazzei, L. Borjesson, M. Karlsson, J. Mater. Chem. A, 4, 1225 (2016).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、中温域で水が脱離せずに熱的安定性が高い新規の酸水酸化物及びその製造方法を提供すること目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上述した課題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、特定の結晶構造を有する $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ 酸水酸化物が高い熱的安定性を有すること、及びこのような酸水酸化物は $Ba_2InO_5$ を極めて高濃度の水蒸気中で熱処理を施すことにより得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は以下のものを提供する。

【0008】

(1)  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ で表され、六方晶構造を有する、酸水酸化物。

【0009】

(2)  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ で表され、X線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、回折ピークが少なくとも、 $2\theta = 8.91 \sim 9.41^\circ$ 、 $18.12 \sim 18.62^\circ$ 、 $23.73 \sim 24.23^\circ$ 、 $27.44 \sim 27.94^\circ$ 、 $29.75 \sim 30.25^\circ$ 、 $31.73 \sim 32.23^\circ$ 、 $39.56 \sim 40.06^\circ$ 、 $44.93 \sim 45.43^\circ$ の範囲に現れる結晶構造を有する、酸水酸化物。

【0010】

(3) X線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、 $2\theta = 27.44 \sim 27.94^\circ$ の範囲に現れる回折ピーク強度を100%としたときの、それぞれの前記回折ピークが、

29~43% ( $2\theta = 8.91 \sim 9.41^\circ$ )

11~17% ( $2\theta = 18.12 \sim 18.62^\circ$ )

9~13% ( $2\theta = 23.73 \sim 24.23^\circ$ )

7~11% ( $2\theta = 29.75 \sim 30.25^\circ$ )

30~45% ( $2\theta = 31.73 \sim 32.23^\circ$ )

10

20

30

40

50

5 ~ 8 ° (  $2\theta = 39.56 \sim 40.06^\circ$  )

8 ~ 12 ° (  $2\theta = 44.93 \sim 45.43^\circ$  )

となる強度で現れる結晶構造を有する、(2)に記載の酸水酸化物。

【0011】

(4)昇温速度10 /分で25 から600 まで昇温したときの質量減が、加熱前の質量に対し、2.7質量%以下である、(1)~(3)のいずれかに記載の酸水酸化物。

【0012】

(5)(1)~(4)のいずれかに記載の酸水酸化物を含む、プロトン伝導体。

【0013】

(6)(1)~(4)のいずれかに記載の酸水酸化物を含む、触媒。

【0014】

(7)  $Ba_2In_2O_5$  を、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気下、300 以上で加熱することにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、且つ六方晶構造を有する酸水酸化物を得る、酸水酸化物の製造方法。

【0015】

(8)  $Ba_2In_2O_5$  を、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気下、300 以上で加熱することにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、且つX線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、回折ピークが、 $2\theta = 8.91 \sim 9.41^\circ$ 、 $18.12 \sim 18.62^\circ$ 、 $23.73 \sim 24.23^\circ$ 、 $27.44 \sim 27.94^\circ$ 、 $29.75 \sim 30.25^\circ$ 、 $31.73 \sim 32.23^\circ$ 、 $39.56 \sim 40.06^\circ$ 、 $44.93 \sim 45.43^\circ$  の範囲に現れる結晶構造を有する酸水酸化物を得る、酸水酸化物の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、中温域で水が脱離せずに熱的安定性が高い新規の酸水酸化物及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】ペロブスカイト構造の模式図である。

【図2】ブラウンミラーライト構造の模式図である。

【図3】立方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の模式図である。

【図4】原料試料、実施例1の試料及び比較例1の試料のX線回折パターンである。

【図5】実施例1の試料及び比較例1の試料のIRスペクトルである。

【図6】原料試料、実施例1の試料及び比較例1の試料のTGチャートである。

【図7】実施例1の試料のQ-M Sチャートである。

【図8】比較例1の試料のQ-M Sチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の具体的な実施形態(以下、「本実施の形態」という。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で変更が可能である。

【0019】

1. 酸水酸化物

本実施形態に係る酸水酸化物は、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表され、六方晶構造を有するものである。

【0020】

従来、化学式  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  で表される化合物としては、正方晶構造を有するものが知られている(例えば、上記非特許文献1参照)。上述したとおり、このような酸水酸化物は、約300 より水の脱離を起こし、中温域で酸水酸化物の結晶構造を維

10

20

30

40

50

持できない。これに対し、六方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  では、600 超まで水の脱離を起こさず、中温域でも酸水酸化物の結晶構造を安定に維持することができる。

#### 【0021】

$Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の結晶構造の相違により、それらの熱的安定性が異なる理由は必ずしも明らかではないが、六方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  では、正方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  に比べて、水酸化物イオンが強く結合しているためであると考えられる。詳細は後述するが、このことは、例えば両者の赤外吸収分光 (IR) スペクトルの O-H 伸縮振動に由来するピーク位置についての両者の相違からも説明することができる。

10

#### 【0022】

ここで、「六方晶構造を有する」とは、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の場合には、X線回折測定によって測定した回折パターンにおいて、回折ピークが少なくとも、 $2\theta = 8.91 \sim 9.41^\circ$ 、 $18.12 \sim 18.62^\circ$ 、 $23.73 \sim 24.23^\circ$ 、 $27.44 \sim 27.94^\circ$ 、 $29.75 \sim 30.25^\circ$ 、 $31.73 \sim 32.23^\circ$ 、 $39.56 \sim 40.06^\circ$ 、 $44.93 \sim 45.43^\circ$  の範囲に現れる構造を有することを意味している。これらのピークのピーク強度比は、その結晶構造における特定方向の秩序性を表しているに過ぎないため特に限定されない。また、結晶構造の秩序性や不純物の存在によっては、他のピークが現れ得ることもあるため、これらの回折ピーク以外の回折ピークが現れるものであってもよい。なお、「回折ピークが  $2\theta = X \sim Y^\circ$  の範囲に現れる」とは、そのピークのピークトップが  $X \sim Y$  の範囲に含まれていることを意味する。したがって、例えばブロードなピークにおいて、ピークの端部から端部まで含まれていることを要しない。

20

#### 【0023】

詳細は後述するが、これらの回折ピークの位置は、従来公知の立方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  のおいて現れる回折ピークの位置とは一致しない。また、ICDD (International Centre for Diffraction Data) 及び ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) の両データベースには、少なくとも Ba 及び In を含み、且つこれらのパターンと一致する化合物は存在していない。すなわち、本実施形態の六方晶構造を有する」とは、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  は新規の酸水酸化物であると考えられる。

30

#### 【0024】

X線回折測定によって測定した回折パターンにおけるピークの強度比は、上述したとおり限定されないが、その結晶の秩序構造は例えば製造方法に大きく影響され得る。一例として、後述する製造方法では、以下の表 1 に示すピーク強度比を示す  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  が得られる。なお、表 1 においては、 $2\theta = 27.44 \sim 27.94^\circ$  に現れる回折ピークの強度 (すなわち、ピーク高さ) を 100% としたときの他のピークの回折ピークのピーク強度の割合を示す。また、表 1 には各ピークの面指数 (hkl) の帰属を合わせて示す。

#### 【0025】

40

【表 1】

2θ (°)	指数(hkl)	強度比(%)
8.91~9.41	100	29~43
18.12~18.62	200	11~17
23.73~24.23	3-10	9~13
27.44~27.94	300	100
29.75~30.25	3-11	7~11
31.73~32.23	4-20	30~45
39.56~40.06	20-2	5~8
44.93~45.43	30-2	8~12

## 【0026】

このような酸水酸化物は、Baサイト、Inサイト、Oサイト及びOHサイトそれぞれのサイトに、総イオン数に対し、合計で5モル%以下の不純物元素を含むことができる。不純物元素としては、Baサイトには、Ca、Sr、Laを含むことができる、Inサイトには、Ga、Al、Sc、Feを含むことができる。Oサイトには、F、Clを含むことができる。また、それぞれのサイトには、総イオン数に対し、5モル%格子欠陥を含むことができる。

20

## 【0027】

上述したとおり、このような酸水酸化物は熱的安定性が高いものである。具体的に、昇温速度10 /分で25 から600 まで昇温したときの質量減が、加熱前の質量に対し、2.7質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2.0質量%以下であることがさらに好ましく、1.7質量%以下であることが特に好ましく、1.5質量%以下であることが最も好ましい。一方で、この質量減としては低いほど好ましく、0質量%以上、1質量%以上であってよい。なお、この質量減は、主として水の脱離によるものを想定している。すなわち、有機化合物等で被覆されている等、他の化合物の脱離を伴う場合には、質量減に影響のない程度に除去した上で測定を行うものとする。なお、従来公知の正方晶構造を有するBa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>について質量減を測定すると、2.9質量%程度となる。

30

## 【0028】

また、このような酸水酸化物は、IR分析を行った場合において、IRスペクトルの3200~3500 cm<sup>-1</sup>にピークを有することが好ましい。このようなピークはO-H伸縮振動によるものであるが、その中でも特に結晶中での化学結合が強く安定性が高いものと考えられる。なお、従来公知の正方晶構造を有するBa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>では、六方晶構造を有するBa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>よりピーク強度が極端に小さい。

40

## 【0029】

以上のような酸水酸化物によれば、熱的安定性が高く、例えば600 程度まで安定にその結晶構造を維持することができる。したがって、例えば、低温域(400 未満)のみならず中温域(400~600 )において使用するための触媒担体、プロトン伝導体、電極触媒等に用いることができる。特に、イオン伝導体としては、これまで中温域で稼働する有用な材料が見出されていなかった(T. Norby, Solid State Ionics, 125, 1 (1999)参照)。これに対し、六方晶構造を有するBa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>では、中温域でも水酸化物イオンを安定的に保持することから、中温域で作用するイオン伝導体としての実用化が期待される材料である。

## 【0030】

50

## 2. 酸水酸化物の製造方法

以下、上述したような酸水酸化物  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の製造方法の一例を説明する。このような酸水酸化物は、 $Ba_2In_2O_5$  を、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気下、300以上で加熱することにより製造することができる。

### 【0031】

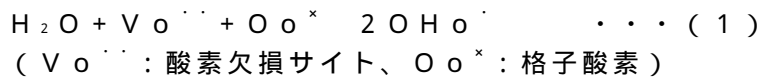
このような製造方法において、原料である  $Ba_2In_2O_5$  は、一般式  $A_2B_2O_5$  で表される直方晶系ブラウンミラーライト (Brownmillerite) 型構造と呼ばれる結晶構造を有している。この結晶構造は、一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト (Perovskite) 構造から  $1/6$  の酸素が欠損した原子配置に相当する。図1は、ペロブスカイト構造の模式図である。また、図2は、ブラウンミラーライト構造の模式図である。図2に示すように、 $Ba_2In_2O_5$  においては、 $InO_6$  八面体と  $InO_4$  四面体が交互に積層し、酸素欠損サイトが秩序配列している。

10

### 【0032】

この  $Ba_2In_2O_5$  は吸湿性が高いため、これを水蒸気分圧  $p(H_2O)$  約 30 hPa (約 2 体積%の水蒸気、室温における飽和水蒸気濃度に近い) に数日間接触させると、酸素欠損サイトと気相中の水分子とが反応し (下記 (1) 式参照)、結晶格子中に水分子が取り込まれ、正方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  に変化することが知られている (W. Fischer, G. Reck, T. Schober, Solid State Ionics 116, 211 (1999) 参照)。図3は、立方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の模式図である。

20



### 【0033】

本実施形態の酸水酸化物の製造方法では、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気下、300以上の条件、すなわちより高温、高温の条件で原料である  $Ba_2In_2O_5$  に対し、加熱処理を施すことにより、得られる  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  が立方晶構造ではなく、六方晶構造を有するものとなる。そして、このようにして得られる六方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  は、OHが  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  に強く吸着しており、熱的安定性に優れるものである。

### 【0034】

加熱処理の温度としては、300以上であれば特に限定されないが、350以上であることが好ましく、370以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、450以上であることが特に好ましい。加熱処理の温度が所要の値以上であることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  が六方晶構造を有するものとなる。特に、400以上では、単相で六方晶構造を有する  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  が形成される。一方で、加熱処理の温度としては、800以下であることが好ましく、750以下であることがより好ましく、700以下であることがさらに好ましく、650以下であることが特に好ましい。加熱処理の温度が所要の値以下であることにより、一度形成された  $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  の六方晶構造からの水の脱離、すなわち  $Ba_2In_2O_5$  の再形成を抑制することができる。

30

40

### 【0035】

処理における雰囲気としては、30体積%以上の水蒸気を含む雰囲気であれば特に限定されないが、雰囲気中の水蒸気量としては、例えば32体積%以上であることが好ましく、35体積%以上であることがより好ましく、37体積%以上であることがさらに好ましく、40体積%以上であることが特に好ましい。水蒸気量が所要の値以上であることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  が六方晶構造を有するものとなる。一方で、雰囲気中の水蒸気量としては、例えば100体積%以下、90体積%以下、80体積%以下、70体積%以下、60体積%以下であってよい。雰囲気中の水蒸気量が所要の値以下であることにより、ガス閉塞等を防止し、反応効率を高めることができる。なお、水蒸気以外のガスとしては、 $Ba_2In_2O_5$ 、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$  及び水蒸気と反応せず、また

50

は加熱処理の際にこれらの可能物と反応する化合物を分解等により放出しないものであることが好ましい。このようなガスとしては、例えば一般的に不活性のガスとして知られる窒素やアルゴンが挙げられる。なお、以下において、水蒸気以外のガスとして用いることができるガスを、便宜上「不活性ガス」という。

【0036】

加熱処理の時間としては、特に限定されないが、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましく、1.5時間以上であることがさらに好ましく、2時間以上であることが特に好ましい。加熱処理の時間が所要の値以上であることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ の形成反応を十分に進行させることができる。一方で、加熱処理の時間としては、例えば1000時間以下、500時間以下、300時間以下、100時間以下、50時間以下、30時間以下であってよい。なお、加熱処理の時間が長いほど結晶性の高い $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ を得ることができる。

10

【0037】

上述した雰囲気中の水蒸気量は、20の飽和水蒸気量2.4体積%を大幅に超えるものである。このような水蒸気量を達成するための具体的な手段について、以下説明する。

【0038】

300以上の所定の温度に設定された空間(以下、「反応空間」ということもある)内に、 $Ba_2In_2O_5$ を配置する。次いでこの反応空間内に液体の水を導入する。このようにして沸点を超える温度に維持された反応空間に導入された水は、ただちに蒸発して水蒸気となり、 $Ba_2In_2O_5$ と反応して六方晶構造を有する $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ を形成する。

20

【0039】

この反応空間は、密閉系でも開放系でも良いが、水蒸気を含むガスを連続的に導入して効率よく $Ba_2In_2O_5$ と水蒸気とを反応させる観点から、開放系であることが好ましい。

【0040】

反応空間が密閉系の場合、その反応空間としては、密閉され且つ加熱処理の温度を維持できるものであれば特に限定されず、例えば各種の容器や反応器を用いることができる。加熱処理の際には、その容器や反応器の周囲にヒーター等の加熱装置を設けて、その内部を加熱してもよい。なお、加熱処理の経時にしたがって、水蒸気は $Ba_2In_2O_5$ と反応してその量が減少する。六方晶構造を有する $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ を得るためには、少なくとも所定の時間、水蒸気量が30体積%以上の雰囲気中で $Ba_2In_2O_5$ を処理する必要がある。そこで、系内の水蒸気量が30体積%を下回る場合、新たに水を導入することができる。

30

【0041】

反応空間が開放系である場合、その反応空間としては、例えば、少なくとも大気に開放され且つ加熱処理の温度を維持できるものであれば特に限定されず、例えば筒状の反応管を用いる。以下、このような反応管を用いる場合の操作をより具体的に説明する。

【0042】

反応管には一方の口(以下、「ガス導入口」という。)から不活性ガスを導入し、管内部を通過させ、もう一方の口(以下、「ガス排出口」という。)から排出する。この反応管の両端以外のいずれかの箇所には、原料である $Ba_2In_2O_5$ が配置される。そしてこの $Ba_2In_2O_5$ が配置されている箇所及びその周囲の箇所にはヒーター等の加熱装置が配置されており、これにより、それらの箇所が300以上に維持される。また、ガス導入口より(不活性ガスの流れを基準とした場合における)下流側、且つ $Ba_2In_2O_5$ が配置された位置よりも上流側、且つ少なくとも120以上にとなる位置に、反応管内に水を導入するための導入口(以下、「水導入口」という。)を設ける。

40

【0043】

このように配置された反応管において、ガス導入口から不活性ガスを導入する。一方で、反応水導入口から液体の状態で高温の反応管内に導入された水は、ただちに水蒸気に変

50



化するとともに、水導入口の上流から流れてきた不活性ガスとともに、 $Ba_2In_2O_5$  が配置される下流へ流される。このようにして $Ba_2In_2O_5$ まで到達した水蒸気は、 $Ba_2In_2O_5$ と反応して、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ を形成する。そして、不活性ガスと未反応の水蒸気は、ガス排出口より排出される。なお、配管は直線状であっても、曲線状であってもよく、またその向きも限定されず、上下左右、いずれの向きであってもよい。

#### 【0044】

このような場合において、水蒸気ガス流量と不活性ガス流量の総和（以下、「ガス総流量」という。）としては、特に限定されないが、例えば原料である $Ba_2In_2O_5$  1gあたりの流量が10mL/分以上であることが好ましく、20mL/分以上であることがより好ましく、50mL/分以上であることがさらに好ましい。ガス総流量が所要の値以上であることにより、 $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ が六方晶構造を有するものとなる。一方で、ガス総流量の総和としては、 $Ba_2In_2O_5$  1gあたりの流量が500mL/分以下、200mL/分以下、150mL/分以下であってよい。

10

#### 【0045】

原料である $Ba_2In_2O_5$ としては、特に限定されず、その製造方法も限られず、従来公知の製造方法（各種の固相法、液相法）により製造したものをを用いることができる。

#### 【0046】

例えば、Ba源とIn源の粉末の混合物を700以上1100未満で仮焼成した後、1200以上1500以下で本焼成することにより、 $Ba_2In_2O_5$ を製造することができる。

20

#### 【0047】

この場合において、Ba源としては、 $BaCO_3$ 、 $BaO_2$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Ba(CH_3CH(OH)COO)_2$ 等を用いることができる。またIn源としては、 $In_2O_3$ 、 $In(NO_3)_3$ 等を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下に、本発明の具体的な実施例を示してより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0049】

30

#### [試料の調製]

（原料試料 $Ba_2In_2O_5$ の合成）

$BaCO_3$ 及び $In_2O_3$ を、モル比が1：1となるように秤量した。樹脂製ミルポットに樹脂製コートボールと各原料粉末をエタノール約20mLとともに入れ、20時間湿式混合を行った後、粉碎し、80で乾燥させた。次いで乾燥後の粉体を、大気中で、昇温速度5/分で1000まで昇温した後、1000で10時間仮焼した。仮焼後の試料は、53μmのふるいで整粒した後、成形用金型を用いて一軸加圧約5MPaでペレット状に仮成形し、静水圧加圧約200MPaで成形体とした。この成形体を、大気中、昇温速度5/分で1200まで昇温した後、1200で10時間焼結して原料試料を得た。

40

#### 【0050】

（実施例1）

原料 $Ba_2In_2O_5$ と水蒸気の反応は、ガス流通式の反応管を反応場とする装置を用いて行った。反応中、反応管にガス導入口から50mL/分となるように窒素ガスを導入し、管内部を通過させ、ガス排出口から排出することを連続的に行った。この反応管の中央部には、原料である $Ba_2In_2O_5$ を配置した。この $Ba_2In_2O_5$ が配置されている箇所及びその周囲の箇所にヒーターを配置し、それらの箇所を反応中500に加熱した。また、ガス導入口より下流側、且つ $Ba_2In_2O_5$ が配置された位置よりも上流側、且つヒーターの配置部(500)に、反応管内に水を導入するための水導入口を設けた。

50

## 【 0 0 5 1 】

このように配置された装置において、反応中、反応管のガス導入口から窒素ガスを 5 0 m L / 分となるように導入した。一方で、反応中、水導入口から水を液体の状態で 4 0 . 1 5  $\mu$  L / 分（理想気体を仮定して、水蒸気換算で 5 0 m L / 分）となるように導入した。このような条件下で 3 時間、 $B a_2 I n_2 O_5$  を加熱して試料を得た。

## 【 0 0 5 2 】

（比較例 1）

ヒーターの加熱温度を 2 0 0 に変更した以外、実施例 1 と同様にして  $B a_2 I n_2 O_5$  を加熱して試料を得た。

## 【 0 0 5 3 】

[ 試料の解析 ]

（ X 線回折測定 ）

原料試料、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料について X 線回折測定を行った。図 4 は、原料試料、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料の X 線回折パターンである。図 4 の X 線回折パターンより、原料試料は、 $B a_2 I n_2 O_5$  単相であることが確認された。また、比較例 1 の試料は、正方晶構造を有する  $B a_2 I n_2 O_4 (OH)_2$  単相であることが確認された。その一方で、実施例 1 の試料については、 $B a_2 I n_2 O_5$  の X 線回折パターン及び正方晶構造を有する  $B a_2 I n_2 O_4 (OH)_2$  の X 線回折パターンのいずれにも一致しなかった。また、ICDD 及び ICSD データベースには、少なくとも Ba 及び In を含み、且つこれらのパターンと一致する化合物は存在していないことが確認された。

## 【 0 0 5 4 】

そこで、他元素系の化合物を参考にして結晶構造の解析（各ピークの面指数の帰属）を行った。その結果、六方晶系  $B a M n O_3$  の結晶構造を参考にして各ピークの面指数の帰属を行うと、最も偏差が小さいことから、実施例 1 の試料は六方晶系であることが確認された。

## 【 0 0 5 5 】

表 2 に、各ピークの位置、それに対応する d 値、面指数の帰属、回折ピークの割合及び六方晶系を仮定した場合の理論値との偏差を示す。

## 【 0 0 5 6 】

【表 2】

2 $\theta$ (°)	d値	指数(hkl)	強度比(%)	偏差
9.155	9.651	100	36.2	+0.00005
18.365	4.827	200	14.38	+0.00016
23.98	2.708	3-10	11.46	-0.00210
27.685	3.2195	300	100	+0.00027
30.00	2.976	3-11	9.13	-0.00038
31.975	2.7967	4-20	37.17	-0.00043
39.81	2.262	20-2	6.67	+0.00038
45.18	2.0052	30-2	10.19	+0.00020

## 【 0 0 5 7 】

（赤外吸収分光測定）

実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料について、IR 測定を行った。図 5 は、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料の IR スペクトルである。この結果より、約 2 5 0 0  $c m^{-1}$  ~ 3 7 0 0  $c m^{-1}$  付近に O - H 伸縮振動に起因するブロードなピークが観測された。実施

例 1 の試料と比較例 1 の試料が示すピーク形状が異なることから、結合状態の異なる水酸化物イオンが存在していることが示唆された。

【 0 0 5 8 】

( T G 及び Q - M S 測定 )

原料試料、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料について、T G 測定を行った。図 6 は、原料試料、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料の T G チャートである。

【 0 0 5 9 】

また、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料について、Q - M S 測定を行った。図 7 は、実施例 1 の試料の Q - M S チャートである。図 8 は、比較例 1 の試料の Q - M S チャートである。

10

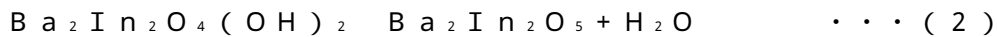
【 0 0 6 0 】

図 6 ~ 8 より、比較例 1 の試料は約 3 0 0 で大きな重量減少を示した。また、重量減少率は約 3 % であった。この結果は、非特許文献 1 の結果と概ね一致する。一方、実施例 1 の試料では、約 7 0 0 付近まで大きな重量減少を示すことがなかった。このことから、実施例 1 の試料は、酸水酸化物としては極めて高い熱的安定性を有していることが分かった。

【 0 0 6 1 】

また、図 7 の脱離ガスの定性分析の結果より、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料いずれにおいても重量減少挙動に対応する結晶格子中の水の脱離 ( 下記 ( 2 ) 式参照 ) が起きていることが明らかとなった。

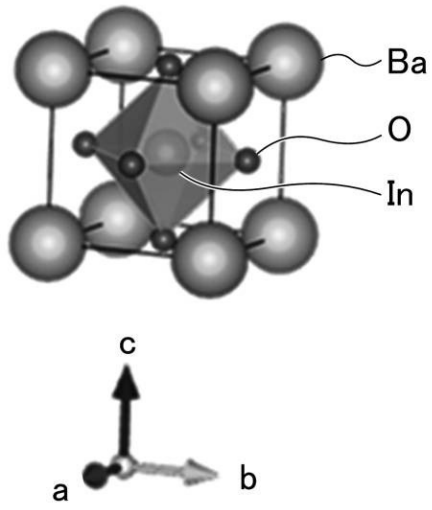
20



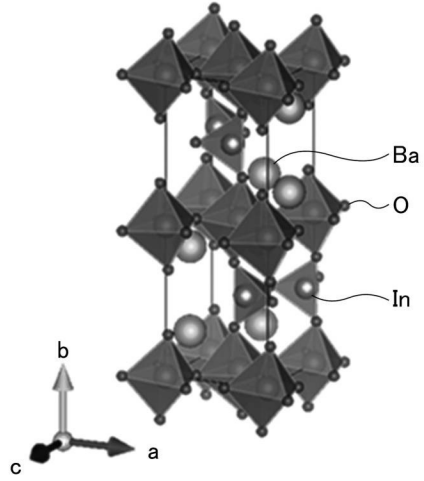
【 0 0 6 2 】

水の脱離反応の重量減少率は、実施例 1 の試料及び比較例 1 の試料いずれにおいても約 3 % である。言い換えれば、実施例 1 の試料は、比較例 1 の試料と同程度の水を含んでいると言える。すなわち、実施例 1 の試料においても、比較例 1 の試料と同様に、その化学構造は、 $\text{B a}_2 \text{I n}_2 \text{O}_4 (\text{O H})_2$  であると言える。

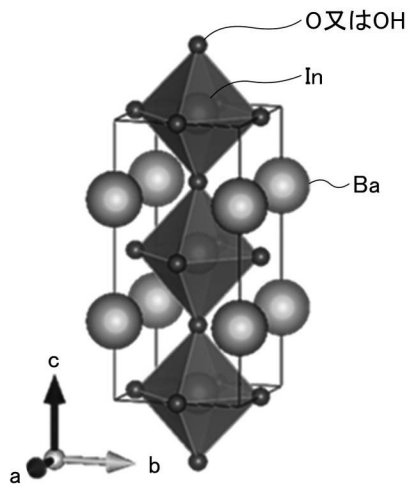
【図1】



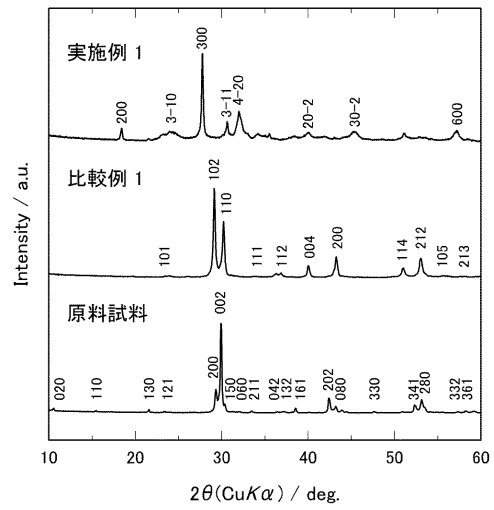
【図2】



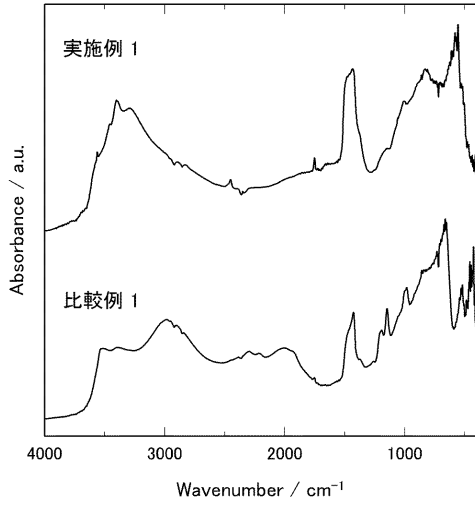
【図3】



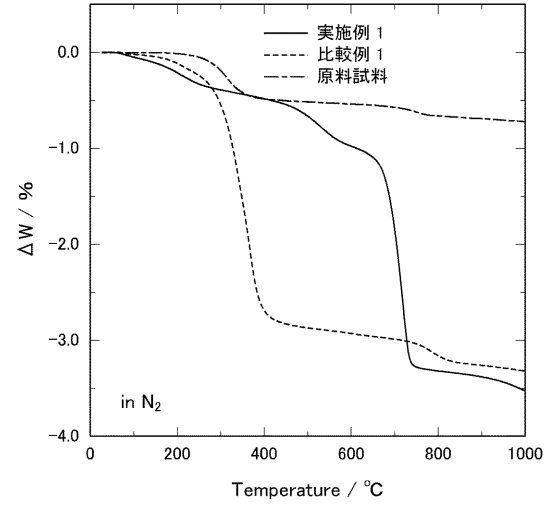
【図4】



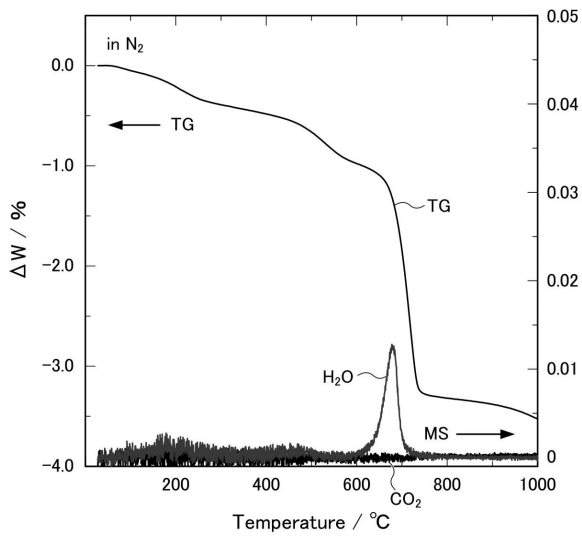
【 図 5 】



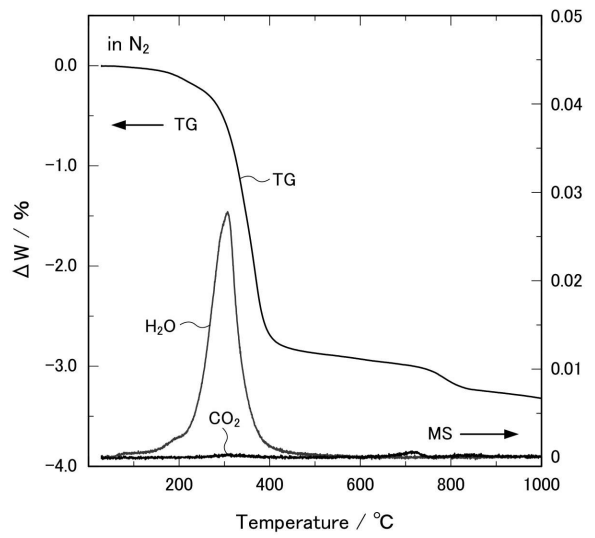
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 美和

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA08 BB20A BB20B BC13A BC13B BC18A BC18B EC22X EC22Y  
EC25 EC27 FA01 FB07 FB29 FB33 FB66 FC07