

(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2014-144884

(P2014-144884A)

(43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 13/14 (2006.01)	CO1B 13/14	Z 4G042
CO1G 23/04 (2006.01)	CO1G 23/04	Z 4G047
CO1B 33/113 (2006.01)	CO1B 33/113	A 4G072

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-13739 (P2013-13739)
 (22) 出願日 平成25年1月28日 (2013.1.28)

(71) 出願人 000226998
 株式会社日清製粉グループ本社
 東京都千代田区神田錦町1丁目25番地
 (71) 出願人 000226954
 日清エンジニアリング株式会社
 東京都中央区日本橋小網町14番1号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 木下 晶弘
 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号
 株式会社日清製粉グループ本社技術本部生
 産技術研究所内

最終頁に続く

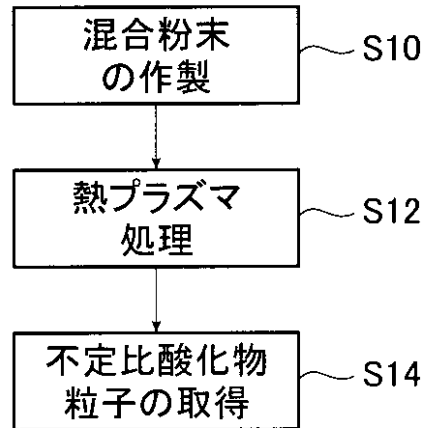
(54) 【発明の名称】 不定比酸化物粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】純度が高いナノサイズの不定比酸化物粒子、および熱プラズマを用い、短時間でナノサイズの不定比酸化物粒子を製造することができる製造方法を提供する。

【解決手段】不定比酸化物粒子の製造方法は、金属酸化物粉末と、この金属酸化物粉末を構成する金属元素の金属粉末、酸素以外の元素と金属元素の化合物の粉末、およびこの金属元素の不定比酸化物の粉末のうち、少なくとも1つの粉末を用意する工程と、金属酸化物粉末と少なくとも1つの粉末とを、熱プラズマ炎中に供給する工程とを有する。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物粉末と、前記金属酸化物粉末を構成する金属元素の金属粉末、酸素以外の元素と前記金属元素の化合物の粉末、および前記金属元素の不定比酸化物の粉末のうち、少なくとも 1 つの粉末とを用意する工程と、

前記金属酸化物粉末と前記少なくとも 1 つの粉末とを、熱プラズマ炎中に供給する工程とを有することを特徴とする不定比酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記金属酸化物粉末と前記少なくとも 1 つの粉末とは、予め混合した状態で前記熱プラズマ炎に供給される請求項 1 に記載の不定比酸化物粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記金属酸化物粉末の組成と前記少なくとも 1 つの粉末の組成との組み合わせは、 TiO_2 と Ti 、水素化チタン、 Ti_2O_3 もしくは TiO 、 SiO_2 と Si 、 Co_3O_4 と Co 、 Cr_2O_3 と Cr 、 Fe_2O_3 と Fe 、 MnO_2 と Mn 、 MoO_3 と Mo 、 Nb_2O_5 と Nb 、 PbO_3 と Pb 、 SnO_2 と Sn 、または V_2O_5 と V もしくはバナジウム水素化物である請求項 1 または 2 に記載の不定比酸化物粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記熱プラズマ炎は、水素ガス、窒素ガス、ヘリウムガスおよびアルゴンガスのうち、少なくとも 1 つのガスに由来するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の不定比酸化物粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

不定比酸化物で構成され、粒径が 200 nm 未満であることを特徴とする不定比酸化物粒子。

【請求項 6】

前記粒径は、5 ~ 100 nm である請求項 5 に記載の不定比酸化物粒子。

【請求項 7】

前記不定比酸化物粒子は、熱プラズマ法によって製造されたものである請求項 5 または 6 に記載の不定比酸化物粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、不定比酸化物粒子およびその製造方法に関し、特に、ナノサイズの不定比酸化物粒子、および熱プラズマを用いた不定比酸化物粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、酸化物微粒子、窒化物微粒子および炭化物微粒子等の微粒子は、半導体基板、プリント基板、各種電気絶縁部品等の電気絶縁材料、切削工具、ダイス、軸受等の高硬度高精度の機械工作材料、粒界コンデンサ、湿度センサ等の機能性材料、精密焼結成形材料等の焼結体の製造、エンジンバルブ等の高温耐摩耗性が要求される材料等の溶射部品製造、さらには燃料電池の電極、電解質材料および各種触媒等の分野に用いられている。

40

【0003】

最近、上述の微粒子の中で、特許文献 1 に開示されている還元型チタン酸化物が注目されている。還元型チタン酸化物とは、 TiO_2 (二酸化チタン) と異なるものであり、 Ti_nO_{2n-1} のマグネリ相と呼ばれる $n = 4 \sim$ の亜量論酸化物相、 Ti_3O_5 相、 Ti_2O_3 相、 TiO 相等を指す。

還元型チタン酸化物は、 TiO_2 に比して、可視光の吸収の点のみならず、電子伝導性も優れているため、電極および導電性フィラーとしての応用も十分に期待されていることが特許文献 1 に開示されている。

【0004】

特許文献 1 では、ルチル型 TiO_2 ナノ粒子を主たる原料として使用し、還元剤として

50

CaH_2 粉末を用いて、4日～10日程度350 で還元して、還元型チタン酸化物として、コランダム型 Ti_2O_3 ナノ粒子を得ている。なお、還元剤として、 CaH_2 以外に LiH 、 NaH 、 MgH_2 、 LiAlH_4 および NaBH_4 が挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-214348号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

上述の特許文献1では、還元剤に CaH_2 を用いており、チタン以外の物質が含まれる。このため、高い純度の還元型チタン酸化物を得ることができないという問題点がある。

また、特許文献1では、350 で4日～10日程度還元して、ナノ構造の還元型チタン酸化物を得ており、製造に時間がかかるという問題点がある。

さらには、特許文献1では、主たる原料としてルチル型 TiO_2 ナノ粒子を使用しており、ナノ粒子は凝集しやすく取り扱いが煩雑になり、生産性が低下するという問題点もある。

【0007】

本発明の目的は、前記従来技術に基づく問題点を解消し、純度が高いナノサイズの不定比酸化物粒子、および熱プラズマを用い、短時間でナノサイズの不定比酸化物粒子を製造することができる製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明は、金属酸化物粉末と、前記金属酸化物粉末を構成する金属元素の金属粉末、酸素以外の元素と前記金属元素の化合物の粉末、および前記金属元素の不定比酸化物の粉末のうち、少なくとも1つの粉末とを用意する工程と、前記金属酸化物粉末と前記少なくとも1つの粉末とを、熱プラズマ炎中に供給する工程とを有することを特徴とする不定比酸化物粒子の製造方法を提供するものである。

また、前記金属酸化物粉末と前記少なくとも1つの粉末とは、予め混合した状態で前記熱プラズマ炎に供給される。

30

【0009】

例えば、前記金属酸化物粉末の組成と前記少なくとも1つの粉末の組成との組み合わせは、 TiO_2 と Ti 、水素化チタン、 Ti_2O_3 もしくは TiO 、 SiO_2 と Si 、 Co_3O_4 と Co 、 Cr_2O_3 と Cr 、 Fe_2O_3 と Fe 、 MnO_2 と Mn 、 MoO_3 と Mo 、 Nb_2O_5 と Nb 、 PbO_3 と Pb 、 SnO_2 と Sn 、または V_2O_5 と V もしくはバナジウム水素化物である。

また、例えば、前記熱プラズマ炎は、水素ガス、窒素ガス、ヘリウムガスおよびアルゴンガスのうち、少なくとも1つのガスに由来するものである。

【0010】

また、本発明は、不定比酸化物で構成され、粒径が200nm未満であることを特徴とする不定比酸化物粒子を提供するものである。この場合、前記粒径は、5～100nmであることが好ましい。また、前記不定比酸化物粒子は、例えば、熱プラズマ法によって製造されたものである。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、金属酸化物粉末と、この金属酸化物粉末を構成する金属元素の金属粉末、酸素以外の元素と金属元素の化合物の粉末、およびこの金属元素の不定比酸化物の粉末のうち、少なくとも1つの粉末とを用いており、金属酸化物粉末とともに用いられる上記少なくとも1つの粉末に含まれる金属元素が還元剤として機能し、高い純度の不定比酸化物粒子を得ることができる。

50

また、熱プラズマを用いることにより、原料である金属酸化物粉末ならびに上記金属粉末、化合物の粉末および不定比酸化物の粉末にナノサイズの粒子を用いることなく、ナノサイズの不定比酸化物粒子を得ることができ、しかも製造に数日要することもない。更には、純度が高い、200nm未満のナノサイズの不定比酸化物粒子を得ることができる。

なお、原料にナノサイズの粒子を用いることがないため、生産性が低下することもない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】水素プラズマを用いて還元処理して作製した粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

10

【図2】本発明の実施形態の不定比酸化物粒子の製造方法を示すフローチャートである。

【図3】本発明の実施形態の不定比酸化物粒子を製造するための微粒子製造装置を示す模式図である。

【図4】(a)および(b)は、第1実施例で得られた不定比酸化物粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

【図5】(a)および(b)は、第1実施例で得られた不定比酸化物粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

【図6】(a)および(b)は、第2実施例で得られた不定比酸化物粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

【図7】(a)および(b)は、第2実施例で得られた不定比酸化物粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

20

【図8】第3実施例で得られた不定比酸化物粒子のX線回折法による結晶構造の解析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の不定比酸化物粒子およびその製造方法を詳細に説明する。

本発明者等が鋭意実験研究した結果、金属酸化物粉末と、この金属酸化物を構成する金属元素の金属粉末とを、熱プラズマ炎中に供給し、熱プラズマを用いて処理することにより、不定比酸化物粒子が生成されることを見出した。

30

ここで、不定比酸化物とは、一般的には、不定比化合物であるような金属酸化物のことである。不定比化合物とは、定比組成からのずれ(不定比性)を示す化合物のことである。なお、不定比酸化物は、亜酸化物ともいう。

【0014】

本発明では、金属酸化物を構成する金属元素の金属粉末の金属元素が、金属酸化物粉末に対して還元剤として働き、熱プラズマ炎により、金属酸化物粉末が一部還元され、不定比の酸化物となる。金属酸化物粉末の還元により発生した酸素は、金属粉末の金属元素と結合し金属酸化物になるが、外部からの酸素供給がなく、定比の酸化物が生成できる程の十分な酸素が得られないため不定比の酸化物となる。このようにして、金属酸化物粉末および金属粉末のいずれもから、不定比酸化物粒子が生成されると考えられる。

40

さらには、本発明者等は、金属粉末に代えて、金属酸化物を構成する金属元素と酸素以外の元素との化合物の粉末を用いた場合でも、不定比酸化物粒子が生成されることを確認している。このように、金属酸化物粉末の還元により発生する酸素の量が、酸素と結合する金属元素に対して、結合しても定比の酸化物とはならない量であれば、不定比酸化物粒子が生成されると考えられる。このため、金属粉末に代えて、金属酸化物を構成する金属元素の不定比酸化物を用いた場合でも、不定比酸化物粒子の生成が可能と考えられる。

【0015】

なお、不定比酸化物粒子の生成においては、上述のように、生成過程で発生する酸素量が酸素と結合する金属元素に対して、結合しても定比の酸化物とはならない量であればよい。このため、熱プラズマ炎が酸素を含むものであっても、熱プラズマ炎に起因する酸素

50

の量が加わって、生成過程で発生する酸素量の総量が上記結合しても定比の酸化物とはならない量であれば、熱プラズマ炎は酸素を含むものであってもよい。また、熱プラズマ炎は酸素を含まないものであってもよいことはもちろんである。ここで、熱プラズマ炎が酸素を含むとは、プラズマガスに酸素ガスや空気等の酸素を含むガスを一部または全部に用いた熱プラズマ炎のことであり、一方、熱プラズマ炎が酸素を含まないとは、プラズマガスに酸素ガスや空気等の酸素を含むガスを一部または全部に用いない熱プラズマ炎のことである。

【0016】

本発明では、不定比酸化物粒子として、例えば、酸素が定比組成から少ない TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子が挙げられる。この場合、原料としては、例えば、金属酸化物粉末に TiO_2 粉末を、金属粉末に Ti 粉末を用いることができる。

TiO_2 は、耐食性に優れ、かつ絶縁性を有する。一方、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) は、耐食性に優れ、かつ導電性を有し、しかも可視光を吸収する。このように、金属酸化物とは性質の異なる不定比酸化物が得られる。

【0017】

一方、本発明者等は、 Ti 粒子を混合することなく、 TiO_2 粒子単体で、プラズマガスに水素ガスとアルゴンガスを用いた熱プラズマを用いて還元処理することにより、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子の生成を試みた。

しかしながら、図1に示すように、原料である TiO_2 粒子しか得られず、上述の水素を含む熱プラズマを用いた還元処理では、不定比酸化物が生成されないことを確認している。本発明は、以上の知見に基づいてなされたものである。

【0018】

次に、不定比酸化物粒子の製造方法について説明する。

図2は、本発明の実施形態の不定比酸化物粒子の製造方法を示すフローチャートである。

本発明では、作成する不定比酸化物の組成に応じて、金属酸化物と、この金属酸化物を構成する金属元素とを選択する。そして、選択した金属酸化物の金属酸化物粉末と、選択した金属酸化物粉末を構成する金属元素の金属粉末、酸素以外の元素とこの金属元素の化合物の粉末（以下、化合物粉末という）、およびこの金属元素の不定比酸化物の粉末（以下、不定比酸化物粉末という）のうち、少なくとも1つの粉末とを用意し、これらを混合し、不定比酸化物粒子の原料となる混合粉末を得る（ステップS10）。なお、不定比酸化物の組成と、原料となる金属酸化物と、金属元素、および酸素以外の元素と金属元素の化合物との組み合わせについては後に詳細に説明する。

【0019】

次に、熱プラズマ炎に、混合粉末を供給し、熱プラズマ処理する（ステップS12）。熱プラズマ処理により、混合粉末は蒸発して気相状態の混合物になる。この混合物において、金属酸化物粉末は部分的に還元され、金属酸化物粉末の還元により発生した酸素は粉末の金属元素と結合する。外部からの酸素供給がないため、金属酸化物粉末は酸素が不足した状態になる。また、粉末の金属元素は金属酸化物になるが、金属酸化物粉末の還元により発生した酸素は定比酸化物となる程十分な量存在しない。そして、気相状態の混合物を冷却ガスで冷却する。これにより、ナノサイズの不定比酸化物粒子が生成される（ステップS14）。なお、熱プラズマ炎から上記混合物を取り出し、不定比酸化物粒子を得ることができれば、冷却は必ずしも必要ない。

【0020】

本発明では、ステップS10で混合粉末を予め作製したが、これに限定されるものではない。予め混合粉末を作製することなく、金属酸化物粉末と、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、少なくとも1つの粉末とを、別々に、熱プラズマ炎に供給して、この熱プラズマ炎中にて金属酸化物粉末および上記選択された少なくとも1つの粉末を混合させてもよいことはもちろんである。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明では、金属酸化物粉末と、上記少なくとも1つの粉末とを用いており、不定比酸化物粒子を構成する以外の金属元素を用いないため、高い純度の不定比酸化物粒子を得ることができる。

熱プラズマ炎を用いた熱プラズマ法では、一般的に、熱プラズマ炎に供給する粉末の粒径が100 μ m程度であっても、粒径が200nm未満のナノサイズの粒子が得られることが知られている。このため、本発明でも、100 μ m程度の粒径の金属酸化物粉末ならびに金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末を用いても、粒径が200nm未満の不定比酸化物粒子が得られる。なお、本発明の不定比酸化物粒子は粒径が200nm未満であるが、不定比酸化物粒子の粒径は5~100nmであることがより好ましい。

このように、本発明では、原料である金属酸化物粉末と金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末について、原料としてナノサイズの粒子を用いることがなくナノサイズの不定比酸化物粒子が得られるため、扱いが難しいナノサイズの粒子を用いて生産性が低下することもない。

【0022】

金属酸化物粉末の粒径は、1~100 μ mであることが好ましく、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末の粒径は、1~100 μ mであることが好ましい。金属酸化物粉末ならびに金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末は、いずれも粒径が1 μ m未満ではハンドリングが難しくなる。一方、金属酸化物粉末ならびに金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末は、いずれも粒径が100 μ mを超えると熱プラズマ処理の際に蒸発しない量が多くなる。

ここで、本発明において、粒径とは、比表面積測定から換算して求めた値である。

なお、上述のように、金属酸化物粉末の還元により発生する酸素の量が、酸素と結合する金属元素に対して、結合しても定比の酸化物とはならない量であれば、不定比酸化物粒子が生成されると考えられる。このため、原料である金属酸化物粉末と、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、選択された少なくとも1つの粉末との混合比については、例えば、予め実験等により、不定比酸化物粒子が生成される比率を適宜決定することができる。

【0023】

不定比酸化物粒子としては、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子に限定されるものではなく、金属酸化物粉末と金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末との組み合わせることにより、種々の不定比酸化物粒子を作製することができる。例えば、不定比酸化物粒子と、金属酸化物粉末と金属粉末および化合物粉末の組み合わせとしては、下記表1に示すものが挙げられる。なお、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子に関しては、下記表1に示す TiH_2 以外の水素化チタンを用いることもでき、更には、不定比酸化物として Ti_2O_3 、 TiO を用いることができる。また、下記表1の VH_x はバナジウム水素化物を表わす。

【0024】

10

20

30

【表 1】

不定比酸化物粒子の組成	金属酸化物粉末の組成	金属粉末、化合物粉末の組成
$\text{TiO}_{2-x} (0 < x < 2)$	TiO_2	Ti, TiH_2
SiO	SiO_2	Si
CoO	Co_3O_4	Co
CrO, Cr_3O_4	Cr_2O_3	Cr
Fe_3O_4	Fe_2O_3	Fe
MnO, Mn_2O_3 , Mn_3O_4	MnO_2	Mn
MoO_2	MoO_3	Mo
NbO, NbO_2	Nb_2O_5	Nb
PbO, Pb_3O_4	PbO_3	Pb
SnO	SnO_2	Sn
VO, VO_2 , V_2O_3	V_2O_5	V, VH_x

10

【0025】

20

粒子サイズをナノサイズ化することにより発現する特性として、樹脂またはガラス等に分散させた場合、透過性が向上する。これ以外に、ナノサイズ化で発現する特性としては、熱伝導率の低下、および比表面積の増加等がある。

粒径が200nm未満の不定比酸化物粒子の用途としては、例えば、熱線遮蔽材料、熱電素子、ならびに触媒および担持材が例示される。

【0026】

以下、図3を基に、本発明の不定比酸化物粒子を製造するために用いる微粒子製造装置10(以下、単に製造装置10という)について詳細に説明する。なお、本発明の不定比酸化物粒子は、図3に示す製造装置10で製造されることに限定されるものではない。

製造装置10は、熱プラズマ炎24を発生させ、熱プラズマ処理して不定比酸化物粒子を生成させるプラズマトーチ12と、上述の混合粉末をプラズマトーチ12内へ供給する材料供給部14と、生成された不定比酸化物粒子を冷却する冷却槽としての機能を有するチャンバ16とを有する。

30

さらに、製造装置10は、不定比酸化物粒子30から任意に規定された粒径以上の粒径を有する粗大粒子を除去するサイクロン18と、サイクロン18により分級された所定の粒径の不定比酸化物粒子32を回収する回収部20とを有する。

【0027】

プラズマトーチ12は、石英管12aと、その外側を取り巻く高周波発振用コイル12bとを有する。プラズマトーチ12の上部に供給管14aを介して材料供給部14が設けられている。リング状のプラズマガス供給口12cが、供給管14aの周辺部に形成されている。

40

【0028】

プラズマガス供給口12cに配管22aを介してプラズマガス供給部22が接続されている。プラズマガスは、プラズマガス供給部22からプラズマガス供給口12cを経てプラズマトーチ12内に供給される。

高周波発振用コイル12bには、高周波電圧を印加するための電源部28が接続されている。この電源部28には、プラズマを発生させるための公知のものを用いることができる。電源部28により、高周波発振用コイル12bに所定の高周波電圧が印加されると、プラズマトーチ12内で熱プラズマ炎24が発生する。

【0029】

50

プラズマガス供給部 2 2 は、プラズマガスに応じた各種のガスが貯蔵される。

本実施形態では、プラズマガスは特に限定されるものではない。例えば、プラズマガスとして、水素ガス、窒素ガス、ヘリウムガスまたはアルゴンガス等を用いることができる。なお、プラズマガスは一種に限定されるものではなく、水素ガスとアルゴンガス、窒素ガスとアルゴンガスのように、これらプラズマガスを組み合わせて使用してもよい。さらに、一部に酸素を含んだガスを使用することもできる。

【 0 0 3 0 】

熱プラズマ炎 2 4 の温度は、金属酸化物粉末ならびに金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末の沸点を超える温度であることが好ましく、例えば、2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 程度である。熱プラズマ炎 2 4 の温度は、6 0 0 0 とすることもでき、理論上は 1 0 0 0 0 程度に達するものと考えられる。

10

また、プラズマトーチ 1 2 内における圧力雰囲気は、大気圧以下であることが好ましい。ここで、大気圧以下の雰囲気については、特に限定されないが、例えば、0 . 5 ~ 1 0 0 k P a である。

【 0 0 3 1 】

材料供給部 1 4 は、不定比酸化物粒子の原料である混合粉末を熱プラズマに供給するものであり、例えば、特開 2 0 0 7 - 1 3 8 2 8 7 号公報に開示されている材料供給装置を用いることができる。

材料供給部 1 4 は、例えば、金属酸化物粉末と、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、少なくとも 1 つの粉末とを貯蔵する貯蔵槽（図示せず）と、金属酸化物粉末と金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、少なくとも 1 つの粉末とを混合して混合粉末を作製し、この混合粉末を定量搬送するスクリーフィーダ（図示せず）と、スクリーフィーダで搬送された混合粉末が最終的に散布される前に、分散させる分散部（図示せず）と、キャリアガス供給源（図示せず）とを有する。

20

【 0 0 3 2 】

キャリアガス供給源からのキャリアガスにより混合粉末に押し出し圧力がかけられ、供給管 1 4 a を介してプラズマトーチ 1 2 内の熱プラズマ炎 2 4 中へ混合粉末が供給される。なお、キャリアガスには、アルゴンガス等の不活性ガスが用いられる。

材料供給部 1 4 は、上記構成に限定されるものではない。例えば、材料供給部 1 4 は、上記混合粉末を作製するスクリーフィーダがなくともよく、この場合、金属酸化物粉末と、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、少なくとも 1 つの粉末とを貯蔵する各貯蔵槽から、キャリアガスにより、金属酸化物粉末と、金属粉末、化合物粉末および不定比酸化物粉末のうち、少なくとも 1 つの粉末とを別々に、熱プラズマ炎 2 4 中に供給する。

30

【 0 0 3 3 】

チャンバ 1 6 は、プラズマトーチ 1 2 の下方に隣接して設けられており、配管 2 6 a を介して冷却ガス供給部 2 6 に接続されている。

冷却ガス供給部 2 6 は、チャンバ 1 6 内に冷却ガスを供給し、生成された不定比酸化物粒子を冷却するものである。これにより、ナノサイズの不定比酸化物粒子 3 0 が得られる。

40

より具体的には、冷却ガス供給部 2 6 は、冷却ガスを、熱プラズマ炎 2 4 の終端部に向かって、例えば、矢印 Q の方向に供給するとともに、更にはチャンバ 1 6 の側壁に沿って上方から下方に向かって、すなわち、図 3 に示す矢印 R の方向に冷却ガスを供給するものである。矢印 R の方向に供給された冷却ガスにより、不定比酸化物粒子 3 0 のチャンバ 1 6 の内壁への付着が防止される。

【 0 0 3 4 】

冷却ガス供給部 2 6 は、冷却ガスに押し出し圧力をかけるコンプレッサ、プロア等の圧力付与手段（図示せず）と、冷却ガスを貯蔵するボンベ（図示せず）、ボンベのガス供給量を制御する圧力制御弁（図示せず）等を有する。

冷却ガスとしては、例えば、アルゴンガスまたはアルゴンガスとヘリウムガスとの混合

50

ガスが用いられる。なお、冷却ガスとしては、不定比酸化物粒子の組成に影響を与えるものでなければ、上記以外の各種ガスを用いることができる。例えば、冷却ガスとして、窒素ガス、水素ガス、およびこれらの混合ガスを用いることができる。

【0035】

製造装置10は、図3に示すように、チャンバ16の側方下部にサイクロン18が設けられている。このサイクロン18は、不定比酸化物粒子30を所望の粒径で分級するためのものである。サイクロン18は、例えば、特開2007-138287号公報に開示されているものを用いることができる。なお、この製造装置10ではサイクロン18がなくとも、不定比酸化物粒子を作製することができるため、サイクロン18はなくてもよい。この場合、チャンバ16の底部16aに溜った不定比酸化物粒子30を回収する等する。

なお、冷却ガス供給部26から供給される冷却ガスは、サイクロン18での不定比酸化物粒子30の分級に寄与する等の付加的作用を有する。

【0036】

サイクロン18は、チャンバ16からT方向に吸引され不定比酸化物粒子30が供給される入口管18aと、この入口管18aと接続され、サイクロン18の上部に位置する円筒形状の外筒18bと、この外筒18b下部から下側に向かって連続し、かつ、径が漸減する円錐台部18cと、この円錐台部18c下側に接続され、上述の所望の粒径以上の粒径を有する粗大粒子を回収する粗大粒子回収チャンバ18dと、後に詳述する回収部20に接続され、外筒18bに突設される内管18eとを備えている。

【0037】

サイクロン18内の内管18eの延長上には、分級されて所定のナノサイズの粒径を有する不定比酸化物粒子32を回収する回収部20が設けられている。この回収部20は、回収室20aと、回収室20a内に設けられたフィルター20bと、回収室20a内下方に設けられた管を介して接続された真空ポンプ(図示せず)とを備えている。U方向に吸引されてサイクロン18から送られた不定比酸化物粒子32は、真空ポンプ(図示せず)で吸引されることにより、回収室20a内に引き込まれ、フィルター20bの表面に留まった状態で回収される。

【0038】

次に、製造装置10による TiO_{2-x} ($0 < x < 2$)粒子の製造方法について説明する。

材料供給部14に、原料として、 TiO_2 粉末とTi粉末とが貯蔵槽に貯蔵されており、 TiO_2 粉末とTi粉末とが所定の比率で混合されて混合粉末が作製される。

そして、例えば、水素ガスとアルゴンガスをプラズマガスとしてプラズマトーチ12内に供給し、高周波発振用コイル12bに、所定の高周波電圧を印加して、プラズマトーチ12内に熱プラズマ炎24を発生させる。

そして、キャリアガスを介して材料供給部14から混合粉末を熱プラズマ炎24に供給する。これにより、混合粉末から不定比酸化物として、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$)が生成され、冷却ガス供給部26から冷却ガス、例えば、アルゴンガスが供給されて冷却され、不定比酸化物粒子30として、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$)粒子が得られる。このように熱プラズマ炎24を用いた場合には、上述のように、ナノサイズの TiO_{2-x} ($0 < x < 2$)粒子が得られる。このため、サイクロン18による分級は必ずしも必要ない。

【0039】

また、製造装置10による TiO_{2-x} ($0 < x < 2$)粒子の製造方法でも、上述のように TiO_2 粉末とTi粉末の混合粉末を作製したが、これに限定されるものではなく、 TiO_2 粉末とTi粉末とを別々に熱プラズマ炎24に供給して、熱プラズマ炎24中で TiO_2 粉末とTi粉末を混合させてもよいことはもちろんである。

【0040】

本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明の不定比酸化物粒子およびその製造方法について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良または変更をしてもよいのはもち

10

20

30

40

50

るものである。

【実施例 1】

【0041】

以下、本発明の不定比酸化物粒子についてより具体的に説明する。第 1 実施例においては、上述の製造装置 10 を用いて、不定比酸化物粒子として、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子の製造を試みた。

原料粉末には、 TiO_2 粉末 (粒径 $2 \mu m$) と Ti 粉末 (粒径 $2.2 \mu m$) との混合粉末を用いた。

本実施例では、 TiO_2 粉末と Ti 粉末との比率を質量比で、 $20:80$ 、 $50:50$ 、 $60:40$ 、 $80:20$ としたものを用いて、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子の製造を試みた。

10

得られた粒子について、粒径を測定するとともに、X 線回折法を用いて結晶構造解析を行った。その結果を図 4 (a)、(b)、図 5 (a)、(b) に示す。

なお、粒径は、得られた粒子について比表面積を測定し、この比表面積から換算して求めたものである。

【0042】

製造には、プラズマガスに水素ガスとアルゴンガスを用いて、熱プラズマ炎を発生させ、キャリアガスにアルゴンガスを用い、混合粉末を熱プラズマ炎に供給した。

【0043】

図 4 (a) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 20 質量%では、 TiO 、 Ti_2O_3 の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 60 nm である。

20

図 4 (b) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 50 質量%では、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 57 nm である。

図 5 (a) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 60 質量%では、 Ti_2O_3 、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 41 nm である。

また、図 5 (b) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 80 質量%では、 TiO_2 が僅かに残存するものの、略 Ti_2O_3 、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 55 nm である。このように高い純度の不定比酸化物粒子が得られた。

30

【実施例 2】

【0044】

次に、第 2 実施例について説明する。

本実施例は、第 1 実施例と同じく、不定比酸化物粒子として、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子の製造を試みた。

本実施例では、第 1 実施例に比して、混合粉末において Ti 粉末に代えて TiH_2 粉末 (粒径 $1.0 \mu m$) を用い、 TiO_2 粉末は、第 1 実施例と同じものを用いた。

本実施例では、 TiO_2 粉末と TiH_2 粉末との比率を質量比で、 $50:50$ 、 $60:40$ 、 $70:30$ 、 $90:10$ としたものを用いて TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) 粒子の製造を試みた。

40

本実施例では、第 1 実施例と同じく得られた粒子について、粒径を測定するとともに、X 線回折法を用いて結晶構造解析を行った。その結果を図 6 (a)、(b)、図 7 (a)、(b) に示す。粒径の測定および結晶構造解析は、第 1 実施例と同様にして行った。

なお、製造条件は、第 1 実施例と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

【0045】

図 6 (a) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 50 質量%では、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 42 nm である。

図 6 (b) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 60 質量%では、 TiO 、 Ti_2O_3

50

、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 35 nm である。

図 7 (a) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 70 質量%では、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 40 nm である。

また、図 7 (b) に示すように、 TiO_2 粉末の割合が 90 質量%では、 TiO_2 が僅かに残存するものの、略 Ti_2O_3 、 TiO_{2-x} ($0 < x < 2$) の不定比酸化物粒子が得られた。得られた不定比酸化物粒子の粒径は 41 nm である。このように高い純度の不定比酸化物粒子が得られた。

【実施例 3】

【0046】

次に、第 3 実施例について説明する。

本実施例は、不定比酸化物粒子として、 SiO 粒子の製造を試みた。

原料粉末には、 SiO_2 粉末 (粒径 4 μm) と Si 粉末 (粒径 5 μm) との混合粉末を用いた。なお、混合粉末の SiO_2 粉末と Si 粉末との比率は質量比で 20 : 80 とした。

本実施例では、第 1 実施例と同じく得られた粒子について、粒径を測定するとともに、X 線回折法を用いて結晶構造解析を行った。その結果を図 8 に示す。粒径の測定および結晶構造解析は、第 1 実施例と同様にして行った。

なお、製造条件は、第 1 実施例と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

【0047】

図 8 に示すように、X 線回折法では明確なピークが得られず、酸素量を測定した。酸素量は 36.7 質量%であった。酸素量の測定には、堀場製作所製、酸素・窒素分析装置 EMGA - 920 を用いた。

ここで、 SiO_2 の理論酸素量は 53 質量%であり、 SiO の理論酸素量は 36 質量%である。酸素量の測定結果から、本実施例では、 SiO 粒子が作製できたことは明らかである。なお、粒径は 11.2 nm であった。このように、不定比酸化物粒子として、 SiO 粒子を作製することができた。

【符号の説明】

【0048】

- 10 微粒子製造装置 (製造装置)
- 12 プラズマトーチ
- 14 材料供給部
- 16 チャンバ
- 18 サイクロン
- 20 回収部
- 22 プラズマガス供給部
- 24 熱プラズマ炎
- 26 冷却ガス供給部
- 28 電源部
- 30、32 不定比酸化物粒子

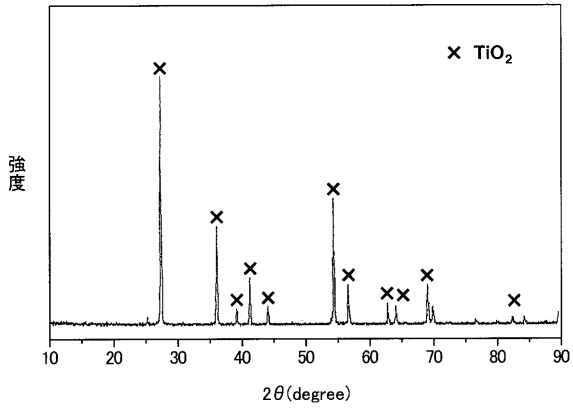
10

20

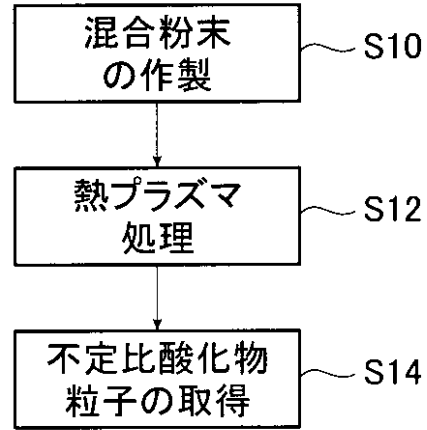
30

40

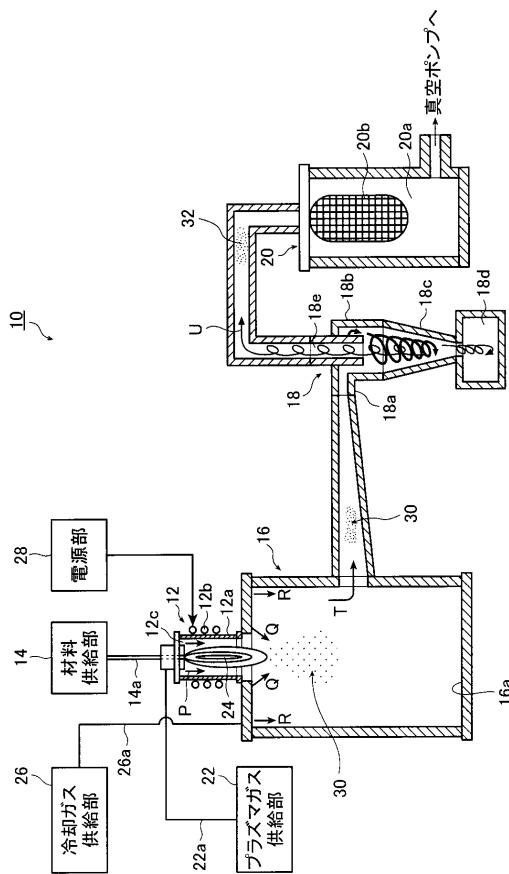
【 図 1 】



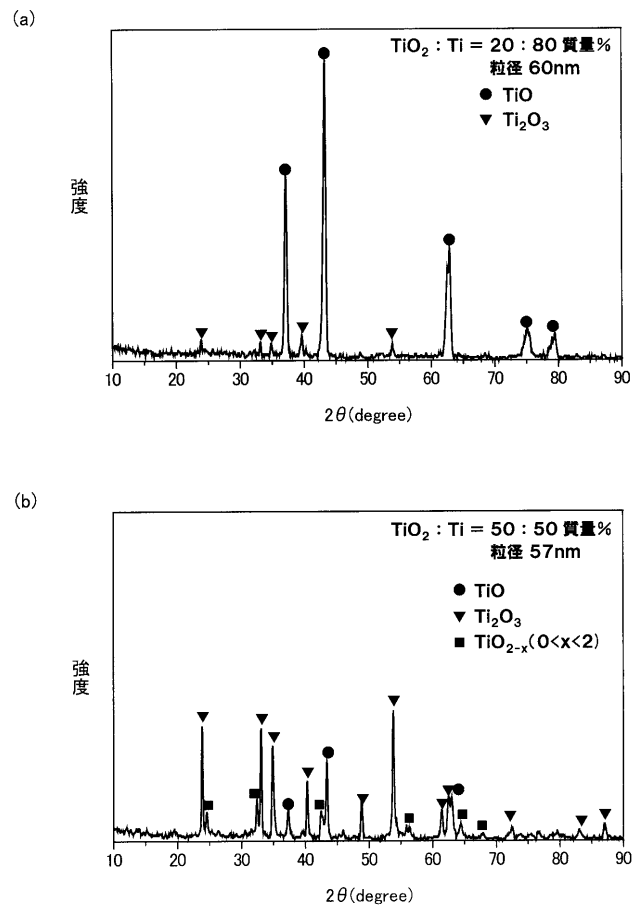
【 図 2 】



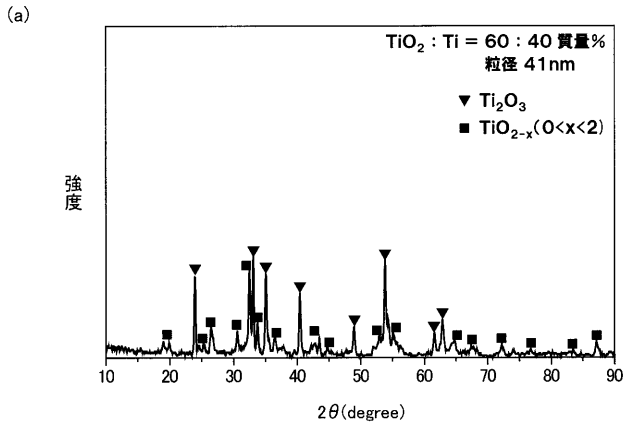
【 図 3 】



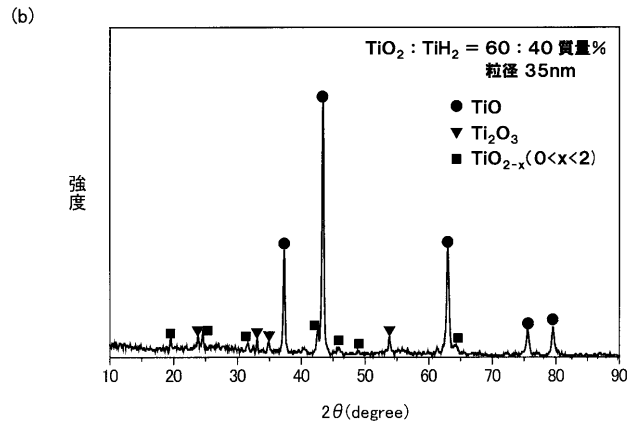
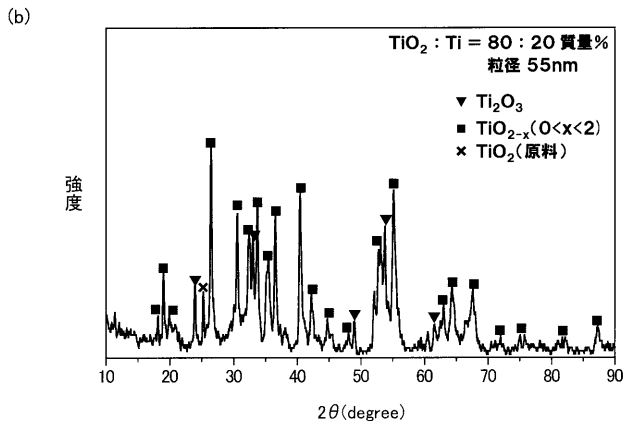
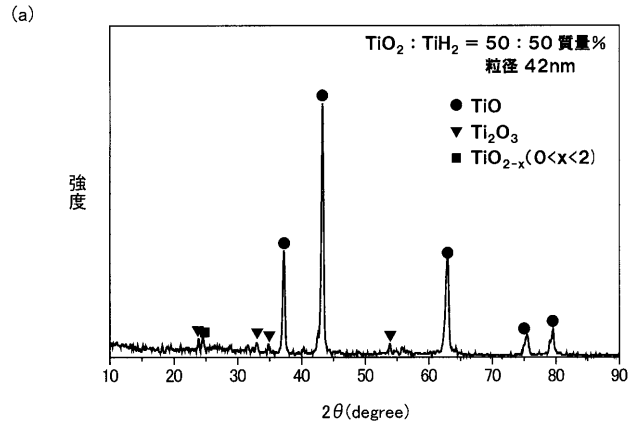
【 図 4 】



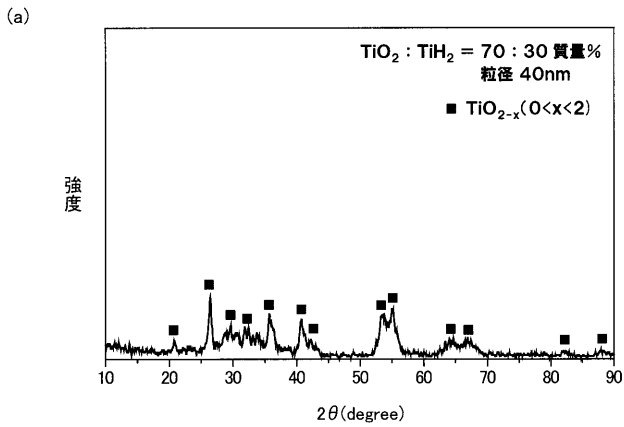
【 図 5 】



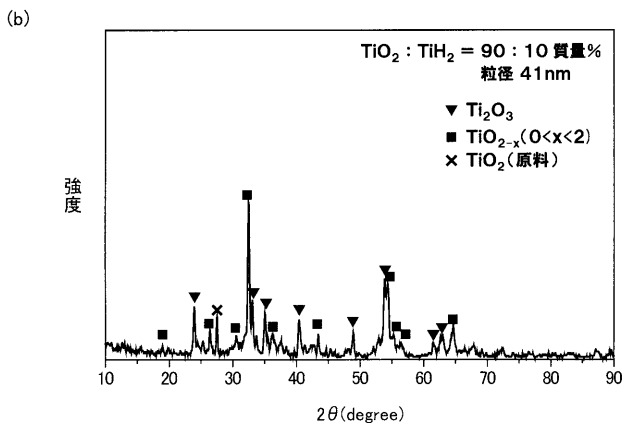
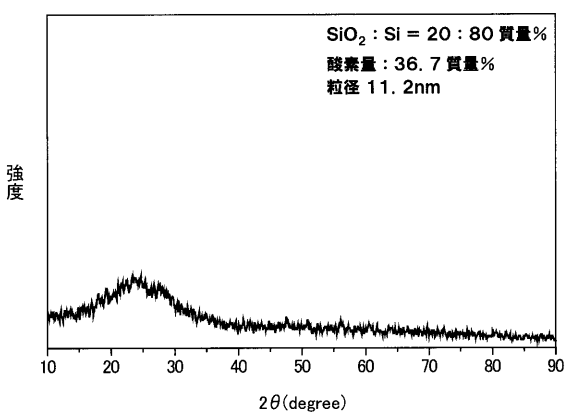
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 上村 直仁

埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号 株式会社日清製粉グループ本社技術本部生産技術研究所
内

Fターム(参考) 4G042 DA01 DB16 DD04
4G047 CA02 CB04 CD03
4G072 AA50 BB05 DD06 MM40 QQ20