

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6417643号
(P6417643)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl. F I
C O I F 7/16 (2006.01) C O I F 7/16

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-548062 (P2017-548062)	(73) 特許権者	517313338
(86) (22) 出願日	平成28年3月18日 (2016. 3. 18)		アナドル ユニバーシテシ レクトールグ
(65) 公表番号	特表2018-512361 (P2018-512361A)		トルコ, エスキシェヒル, アナドル
(43) 公表日	平成30年5月17日 (2018. 5. 17)		ユニバーシテシ ユヌス エムレ カンプ
(86) 国際出願番号	PCT/TR2016/000033		ス テペバシュ
(87) 国際公開番号	W02016/148664	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開日	平成28年9月22日 (2016. 9. 22)		弁理士 池田 成人
審査請求日	平成29年10月30日 (2017. 10. 30)	(74) 代理人	100162352
(31) 優先権主張番号	2015/03254		弁理士 酒巻 順一郎
(32) 優先日	平成27年3月18日 (2015. 3. 18)	(74) 代理人	100123995
(33) 優先権主張国	トルコ (TR)		弁理士 野田 雅一
		(74) 代理人	100148596
			弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 火炎熱分解法による、コア／シェル構造の複合スピネル粉末の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

火炎熱分解反応器のエアロゾルノズルに給送されたマグネシウムスピネル源から、粉末形態のアルミナ被覆マグネシウムスピネルコアを調製する方法であって、前記マグネシウムスピネル源が、

分散媒と、非水性懸濁液の全体積に対して10% (v/v)と20% (v/v)との間の範囲内の量のマグネシウムスピネルとを含む、非水性懸濁液であり、前記懸濁液中のマグネシウムスピネルの平均粒径が50nmと1000nmとの間の範囲内であり、前記粒子が前記エアロゾルノズルに通されて前記マグネシウムスピネルコアを形成する、非水性懸濁液、

又は

マグネシウム及びアルミニウムの金属有機化合物又は塩のマグネシウムスピネル前駆体溶液であり、そのため前記前駆体溶液が、 Mg^{2+} 及び Al^{3+} の陽イオンを含み、前記前駆体溶液が、1つ又は複数の有機液体を溶媒としてさらに含み、前記前駆体溶液中のMg : Alの化学量論比が、1 : 1.3と1 : 8.2との間の範囲内であり、マグネシウム及びアルミニウムの全体の濃度が、0.5Mと1.5Mとの間の範囲内であり、前記溶液が、前記エアロゾルノズルで処理されて、前記マグネシウムスピネルコアを形成する、マグネシウムスピネル前駆体溶液から選択され、

前記方法が、1つ又は複数の搬送ガスを使用して、前記火炎熱分解反応器の火炎端と粉

未収集ユニットとの間の区画にアルミナ被覆前駆体の蒸気を供給することによって、前記エアロゾルノズルから供給された前記マグネシウムスピネルコアを被覆することをさらに含み、前記区画が、200 と1300 との間の範囲内の温度である、方法。

【請求項2】

前記アルミナ被覆前駆体が、金属アルコキシド、アルキル、金属ジケトン、又はアルミニウム塩を含むグループを含む金属有機化合物からなるリストから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記金属有機化合物が、アルミニウムエトキシド、アルミニウム s - ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシド、トリエチルアルミニウム、トリエチル(トリ - sec - ブトキシ)ジアルミニウム、トリメチルアルミニウム、酢酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、トリ(2, 2, 6, 6, -テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート)アルミニウム、又はそれらの混合物からなるリストから選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記アルミニウム塩が、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、それらの水和物、又はそれらの混合物からなるリストから選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記アルミナ被覆前駆体蒸気が、前記アルミナ被覆前駆体の蒸発若しくは昇華、又は円筒状パプラーを使用して搬送ガスと共に前記アルミナ被覆前駆体をパージすることによって得られ、前記搬送ガスが、窒素、酸素、乾燥空気、又はCO₂/H₂混合物から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記アルミナ被覆マグネシウムスピネルが、マグネシウムスピネルコアとしてのマグネシウムスピネル粉末から調製され、

分散媒と、非水性懸濁液の全体積に対して10% (v/v)と20% (v/v)との間の範囲内の量のマグネシウムスピネルとを含む非水性懸濁液を、前記マグネシウムスピネル源として、前記火炎熱分解反応器の前記エアロゾルノズルに、1ミリリットル/分と10ミリリットル/分との間の範囲内の流量で給送することを含み、

前記懸濁液中のマグネシウムスピネルの平均粒径が、50nmと1000nmとの間の範囲内である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記分散媒が、高純度エチルアルコール、メチルアルコール、メチルエチルケトン、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、ギ酸、トルエン、ペンタン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル、それらの混合物から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

i . マグネシウム及びアルミニウムの金属有機化合物又は塩のマグネシウムスピネル前駆体溶液の調製のステップであり、そのため前記前駆体溶液が、Mg²⁺及びAl³⁺の陽イオンを含み、前記前駆体溶液が、1つ又は複数の有機液体を溶媒としてさらに含み、前記前駆体溶液中のMg : Alの化学量論比が、1 : 1 . 3と1 : 8 . 2との間の範囲内であり、マグネシウム及びアルミニウムの全体の濃度が、0 . 5 Mと1 . 5 Mとの間の範囲内である、ステップと、

ii . 前記前駆体溶液を50 と65 との間の範囲内の温度に保つステップと、

iii . 前記前駆体溶液をマグネシウムスピネル源として0 . 25ミリリットル/分と50ミリリットル/分との間の範囲内の体積流量で前記エアロゾルノズルに給送し、前記前駆体溶液を分散ガスと混合し、それによりエアロゾルを形成するステップと、

iv . 前記前駆体溶液の蒸気からコア粒子を形成するために、可燃性ガス混合物を使用して前記エアロゾルを点火するステップと

10

20

30

40

50

を含む、前記火炎熱分解反応器を使用したマグネシウムスピネルコアの合成を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記前駆体溶液中の Mg : Al の化学量論比が、1 : 1.7 と 1 : 2 との間の範囲内である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記体積流量が、およそ 12.5 ミリリットル/分である、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記分散ガスが、1 リットル/分と 5 リットル/分との間の範囲内の体積流量で前記エアロゾルノズルに給送される、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記エアロゾルの前記点火が、メタン/酸素混合物を使用して得られたパイロット炎を使用して行われ、前記混合物中の酸素の量が、前記混合物中のメタンの量を上回る、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記エアロゾルノズルに給送される遮蔽ガスとして N_2 を使用して、生成物の蓄積の防止のために、前記エアロゾルノズルの先端が前記前駆体溶液の火炎から隔離される、請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記点火が、層流状態でもたらされたガス混合物から得られたパイロット炎を使用して行われる、請求項 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 15】

$MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.85 < n < 1$) / Al_2O_3 コア/シェル構造を有する、アルミナ被覆透明マグネシウムスピネル粉末。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

本発明は、火炎熱分解技術による合成の間に Al_2O_3 で $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末の表面を被覆することによる、 $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末が水性媒体中で示す加水分解に対する、 $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末の不動態化の方法に関する。本発明は、火炎熱分解法を使用した粉末の合成を基本的に包含するが、本発明は、先端的な Mgスピネルセラミックス、そして特に透明な Mgスピネルセラミックスの用途のために調製された懸濁液のレオロジー、並びにセラミック体の形成及び焼結にさらに関する。

30

【0002】

[先行技術]

Mgスピネルセラミックスは、透明装甲及び赤外 (IR: infrared) ドームなどの決定的な用途に使用される重要な工学材料である。そのような用途に必要とされる所望の光学特性を達成するための高密度 (相対密度 99.99%) は、一般的に、例えば高温加圧、高温等方圧加圧などの圧力補助焼結技術によって得られる。従来粉末加工により製造された Mgスピネルを、この種類の光学用途で用いるにしろ、他の先端工学用途 (例えば屈折媒体、誘電材料など) で用いるにしろ、製造プロセスの改善を意図する目的は、2つの主な焦点を有する。第1の焦点は、焼結プロセス中に微細構造の制御を確実にすることによって材料の物理及び化学特性を改善することであり、もう一方は、セクション全体を通じて同一の性能を呈する大型かつ比較的複雑な幾何学形状 (例えば、ドーム) の生成物を経済的に製造することである。セラミックスの科学では知られているように、コロイドプロセスは、様々な幾何学形状及び寸法の生成物を湿式形成法により製造することを可能にするだけでなく、乾式法 (例えば加圧など) と比較して未焼結体におけるより

40

50

均質な充填及び高度な結晶粒 結晶粒配位（低度な細孔 結晶粒配位）を可能にすることにより、焼結プロセス全体を通してさらに制御された微細構造の発現を確実にもする。したがって、先端工学用途のためのMgスピネルの製造を改善する両方の目的をコロイドプロセスによって達成することが可能である。

【0003】

均質かつ十分に充填された未焼結体を実現することによって欠陥のない形成及び最終的な微細構造の制御に寄与するであろうコロイドプロセスは、高い固体装填率（例えば、 $> 55 \sim 60$ 体積%）及び低い粘度（従来のセラミックスのいわゆる最適条件）を有する懸濁液の調製を要する。一般に、低い粘度は、フロックのない懸濁液の指標である。一次粒子が十分に分散していない高濃度のフロックを含有する懸濁液を生じるコロイドプロセスは、乾式法を用いることにより形成される未焼結微細構造と同様の不均質な未焼結微細構造をもたらすことがある。先端的なMgスピネル（例えば、透明なMgスピネル）セラミックスの製造に使用されるナノサイズの粉末は、粉末の大きな表面積（ $\sim 15 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）が原因で懸濁液中で凝集及び凝結する傾向を呈するため、コロイドプロセスの前述の利点を提起するであろう懸濁液の調製ができない。このような問題は、使用される粉末合成パラメータを修正することによる、焼結活性及び加工性の最適化によって粒径を調節することによって、回避することができる。しかしながら、Mgスピネルに関するより重大な問題は、コスト効率がよく環境に優しい特徴のために製作プロセスで好まれる水性コロイドシステムが、粉末の加水分解を引き起こし、ひいては凝固を誘発することである。

Ganes h (Ganes h, I., G. Reddy, J., Sundararajan, G., Olhero, S.M., Torres P.M.C., Ferreira, J.M.F., *Ceramics International* 2010, 36, 473~482) は、加水分解の問題のため、30体積%を超える固体装填率を有する水性Mgスピネル懸濁液を調製することは不可能であると報告した。その一方で、Kadoshら (Kadosh, T., Cohen, Y., Talmon, Y., Kaplan, W.D., *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, 95(10), 3103~3108) は、固形分が30%の水性懸濁液でさえ多量のフロックを含有し、そのような懸濁液は良好な未焼結微細構造の実現には適さないと報告した。Kadoshらの所見と一致して、Zychら (Zych, K., Wajler, A. 及び Lach, R., *Mat. Sci. Forum* 2013, 730~732, 82~87 / Zych, L., Lach, R., Wajler, A., *Ceramics International* 2014, 40(7), パートA, 9783~9790) によって市販のMgスピネル粉末 ($d_{50} = \sim 200 \text{ nm}$) の30%懸濁液から調製された試料は、乾式法で調製された試料と比較すると微細構造の発現という点で不十分な特徴を呈した。Zychらは、そのような結果を懸濁液の不十分な品質によるものとした。Ramavathら (Ramavath, P., Biswas, P., Rajeswari, K., Suresh, M.B., Johnson, R., Padmanabham, G., Kumbhar, C.S., Chongdar, T.K., Gokhale, N.M., *Ceramics International* 2014, 40(4), 5575~5581) は、Zychらと同じ市販の粉末及び同様のプロセス（ポリアクリル酸アンモニウム分散剤）を用いることによって、より高い固体装填率（ $37 \sim 39\%$ ）を有する懸濁液の調製を成し遂げたと報告した。これらの懸濁液を用いて調製された試料が、乾式法を使用して調製された試料と比較した場合に微細構造及び特性という点で有意な差を示せないという事実は、調製された懸濁液が、適切な未焼結体を実現するには適さないことを示す。これらの研究とは明確に異なり、Krell (Krell, A., Klimke, J. 及び Hutzler, T., *J. Euro. Cer. Soc.* 2009, 29, 275~281 / Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., Potthoff, A., *J. Am. Ceram. Soc.* 2010, 93(9), 2656~2666) は、コロイドプロセスを用いることによって、より均質かつ良好に充填されたMgスピネル未焼結微細構造の実現を成し遂げた。しかしながらKrellは、Mgスピネルは加水分解の問題を有するため、 Al_2

10

20

30

40

50

O_3 を用いる同じプロセスが大幅に良好な結果をもたらしたと報告した。Ganes h (Ganes h, I., Bull. Mater. Sci. 2011, 34(2), 327~335) は、高品質の水性懸濁液を調製するために、加水分解に対する Mg スピネル粉末表面の不動態化のための化学的プロセスを提唱した。このプロセスは、Mg スピネルの非水性懸濁液にエタノール、 H_3PO_4 、及び $Al(H_2PO_4)_3$ 溶液を添加することと、最終的な懸濁液を N_2 流下で 24 時間にわたって 80 で攪拌することを含む。24 時間の終了時、濾過された粉末は、残留酸が除去されるまでエタノールを使用して洗浄され、その後、水酸化テトラメチルアンモニウム及びポリアクリル酸を使用して蒸留水中に粉末を分散させることが可能である。Ganes h は、記載のプロセスによって不動態化された粉末を使用して、ゲルキャストリングとスリップキャストリング研究との両方を行った。Ganes h は、それらの形成法のために不動態化された粉末を使用して、最大で 45 体積%までの比較的高い固体装填率で水性懸濁液の調製を成し遂げた。しかしながら、報告されたプロセスは、極めて複雑であり時間がかかる。さらに、このプロセスは、大量の粉末の加工には適さない。

10

【0004】

上記に概説した研究により、適切な粒径を有していても、加水分解の問題のために、未加工の粉末を使用して適正基準の水性 Mg スピネル懸濁液を調製するのは不可能であることが明らかになった。この問題の重大性は、多量の懸濁液が長期にわたってタンクに貯蔵される大規模製造において増大するであろうため、コロイドプロセスがもたらす利点にも関わらず、コロイドプロセスは、先端的な Mg スピネルの製造プロセスにおいて効果的に使用することができない。さらに、Ganes h により提案された化学的方法による不動態化技術は、先に強調したように、複雑であり、時間がかかり、工業規模での大量の粉末の加工には適さない。

20

【0005】

[発明が解決しようとする課題]

本発明の効果により、合成プロセス中に火炎熱分解された Mg スピネル粉末上に被覆される Al_2O_3 は、スピネルコアを高い加水分解速度から保護し、ひいては高い固体装填率 (> 45 体積%) を有する高度に安定な水性懸濁液の調製を可能にする。この被覆は、Mg スピネル粉末を使用して調製された非水性 (例えば、アルコール) 懸濁液を反応器に給送することによって予め合成された Mg スピネル粉末に適用することもできる。

30

【0006】

$MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.65 < n < 4.10$) / Al_2O_3 コア/シェル構造の被覆粉末の水性懸濁液が湿式形成法 (例えば、スリップキャストリング) で直接使用される場合、それらは、明確に異なる幾何学形状を有する、均質で十分に充填され、かつ高密度の未焼結体の製造を可能にすることができる。したがって、それらは、先端的な Mg スピネルセラミックスの焼結プロセス中の精確な微細構造の制御に著しく寄与することができる。均質かつ密な未焼結体は、より良好な最終的な微細構造、そしてそれに従ってより高い物理及び化学特性を確実にするだけでなく、焼結温度を低下させ、ひいてはより経済的な製造を可能にもする。

40

【0007】

別の目的は、噴霧乾燥機を用いる Mg スピネル顆粒製造において、コア/シェル構造の複合粉末の懸濁液を使用することである。Goldstein (Goldstein, A., J. Eur. Ceram. Soc. 2012, 32, 2869~2886) は、先端的な Mg スピネルセラミックスの製造に使用される市販の顆粒が、均質な未焼結体を製造するための品質を有しないと報告した。顆粒の特性は、噴霧乾燥機の前に用いられるコロイドプロセスに著しく依存し、懸濁液の品質に関連する。したがって、コア/シェル構造の粉末を用いて製造することのできる安定な懸濁液は、高品質の顆粒の製造を可能にする。

【0008】

複合粉末の Al_2O_3 シェルは、コロイドプロセス中の Mg スピネルコアを保護し、化

50

学量論比（ n 値）に応じて焼結又は熱処理中に可変の温度（ $1100 \sim 2000$ ）でコア内に再溶解する。したがって、焼結構造内に残留相は残らない。コア/シェル構造の複合粉末のこれらの特徴の効果により、単相微細構造が特に求められる光学用途（例えば透明装甲、IRドーム、IR検出器窓など）に複合粉末を使用することが目標とされる。市販の透明なMgスピネル製品の微細構造にはさらなる改善の余地があることは周知である。例えば、現行の透明なMgスピネル装甲システムに使用されるセラミックスは、異常な結晶粒成長を示す大きな結晶粒（ $50 \sim 300 \mu\text{m}$ ）から構成された微細構造を有し、これは機械特性を劣化させる。コア/シェル粉末のコロイドプロセスから形成された均質かつ高密度の未焼結体により、微細構造の制御への著しい寄与、そしてその結果としての最終的な特性を達成することが目標とされる。

10

【0009】

さらに、コア/シェル構造を有する粉末が、含水系だけでなく非水系においても、従来のMgスピネルと比較して安定性という点での利点を提供することを確実にすることが目標とされる。例えば、アルコール及び水は混和性の液体であるため、高純度のアルコールが使用されるプロセスにおいてでさえ、湿気が溶媒媒体中に溶解し得る。そのような媒体において、コア/シェル構造を有する粉末は、従来のMgスピネル粉末と比較して加水分解速度という点での利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

[図面の説明]

20

【図1】エアロゾルノズルと、パイロット炎ノズルと、化学蒸着技術による被覆を可能にする「バブラー」とから構成されているシステムの概略図である。

【図2】合成及び被覆に使用される火炎熱分解ユニットの概略図である。

【図3】化学量論的なスピネルを実現するのに必要とされる Al_2O_3 シェル厚を、平均粒径及び MgO （ $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n < 1$ ）に富んだコア構造の n 値の関数として示すプロットである。

【図4】Mgスピネルコア内での Al_2O_3 シェルの溶解後の最終的な化学量論比を、被覆厚及び平均粒径の関数として示すプロットである。

【図5】平均コアサイズを、前駆体溶液のマグネシウム及びアルミニウムの全体の濃度の関数として示すプロットである。

30

【0011】

[図面の符号の説明]

- 1：エアロゾルノズルシステム
- 2：エアロゾルノズルへの溶液の給送
- 3：エアロゾルノズルへの分散ガスの給送
- 4：パイロット炎
- 5：遮蔽ガスの給送
- 6：バブラーシステム
- 7：搬送ガス又は複数のガスの給送
- 8：搬送ガス及び被覆前駆体蒸気の混合物を反応器に給送するための鋼管
- 9：バブラーシステムの動作を確認するためのガイド
- 10：蠕動ポンプ
- 11：前駆体溶液
- 12：搬送ガスタンク
- 13：分散ガスタンク
- 14：パイロット炎用ガスタンク
- 15：流量計
- 16：火炎防止器
- 17：真空
- 18：真空フィルタバッグ

40

50

- 19 : 粉末収集ユニットが接続されている先細のカバー
 20 : 溶融シリカ管
 21 : 熱電対孔

【0012】

[発明の説明]

本発明は、火炎熱分解技術による合成の間に Al_2O_3 で $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末の表面を被覆することによる、 $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末が水性媒体中で示す加水分解に対する $MgAl_2O_4$ (Mgスピネル) 粉末の不動態化の方法に関する。 $MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.65 < n < 4.10$) / Al_2O_3 構造の複合粉末のスピネルコアは、火炎熱分解法により合成され、同じ反応器で連続して Al_2O_3 で被覆される。本発明はまた、予め合成された又は入手したMgスピネル粉末から調製された懸濁液を反応チャンバに給送することによる、予め合成された又は入手したMgスピネル粉末の被覆を可能にする。

10

【0013】

火炎熱分解法によって $MgAl_2O_4$ コアを合成するには、まず、前駆体溶液を調製し、これをエアロゾルノズル(1)に給送して、 Mg^{+2} 及び Al^{+3} の陽イオンをシステムに供給する。マグネシウムの金属有機化合物、及びアルミニウムの金属有機化合物、又はこれらの金属の塩が、前駆体溶液を調製するために使用される。マグネシウム源の例には、マグネシウムアセチルアセトネート、マグネシウムアセチルアセトネート二水和物、マグネシウムエトキシド、マグネシウム *tert* ブトキシド、マグネシウム 2 - エチルヘキサゴネート (*magnesium 2-ethylhexanoate*)、ギ酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム二水和物、ミリスチン酸マグネシウム、ナフテン酸マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸二水素マグネシウム、ビ(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート) マグネシウム、ビ(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート) マグネシウム二水和物、(ビシクロペンタジエニル) マグネシウム (II)、ビ(エチルシクロペンタジエニル) マグネシウム、ビ(メチル - n5 - シクロペンタジエニル) マグネシウム、ビ(ペンタメチルシクロペンタジエニル) マグネシウム、マグネシウム d - グロコナチドレート (*magnesium d-gluconate*)、モノペルオキシフタル酸マグネシウム六水和物、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、マグネシウムビ(トリフルオロメチルスルホニル) イミド、酢酸マグネシウム、酢酸マグネシウム四水和物、硝酸マグネシウム六水和物、過塩素酸マグネシウムが含まれる。アルミニウム源の例には、アルミニウム (III) アセチルアセトネート、アルミニウム 2 - エチルヘキサゴネート (*aluminum 2-ethylhexanoate*)、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム *tert* ブトキシド、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリメトキシド、トリエタノールアミンアルミニウム、オレイン酸アルミニウム、アルミニウム (III) *sec* ブトキシド、フェノールスルホン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物が含まれる。金属有機又は塩化合物を溶解させる有機液体の能力、及び有機液体の引火性に応じて、極性又は無極性の有機液体が溶媒として使用される。そのような溶媒の例には、エタノール、メタノール、酢酸、n - ブタノール、イソプロパノール、n - プロパノール、ギ酸、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、アセトン、及びアセトニトリルが含まれる。前駆体溶液における Mg : Al 比は、好ましくは 1 : 1.7 ~ 1 : 2 の範囲であるが、1 : 1.3 ~ 1 : 8.2 の範囲でも調製することができる。選択すべき範囲は、粉末の使用分野及び達成すべき相純度に密接に関係している。例えば、以下で開示されるように、本発明の範囲で実施された研究により、1 : 1.7 ~ 1 : 2 の範囲が、透明な Mg スピネルの製造を目的とする粉末に適正であることが明らかになった。加えて、化学量論比 ($<< 1 : 2 <<$) を確実にするであろう値から著しく偏移すると、二次相 (例えば、異なる転移相における Al_2O_3 又は MgO) の形成につながる。

20

30

40

【0014】

50

本発明に従って合成されたコア/シェル構造の粉末がセラミックス製造のために使用される際、およそ1050 超の温度での焼結中にシェルがコア内に溶解し始め、したがって最終的な化学量論比が変化する。化学量論比は、Mgスピネルの焼結挙動と最終的な生成物の特性との両方に影響する。焼結速度は、Mgスピネルの高密度化を制御する O^{-2} の拡散、ひいては構造内の O^{-2} の空格子点濃度に密接に関係している。したがって、 O^{-2} の空格子点濃度を増加させるマグネシウム含有量の多い化学量論比は、焼結の速度を改善する。しかしながら、結晶構造の O^{-2} の空格子点は焼結速度を改善するが、それらはシステムに色中心(Farbe中心)を形成し、ひいては透明な生成物の暗化を引き起こす。焼結速度と暗化/光透過との間の最適化を考慮すると、最終的な化学量論比がマグネシウム又はアルミナの過剰に豊富な方に推移することは望ましくない。焼結後に達成される最終的な化学量論比は、コア/シェル粉末のコア化学量論比、 Al_2O_3 シェル厚、及び相(相の密度に関して)、そして最後に平均結晶粒サイズ及びサイズ分布の変数に応じて変化させることができる。こうしたパラメータが最終的な化学量論比に及ぼす影響は、非晶質 Al_2O_3 シェルに関する図3及び4に提示されている。例えば、Mgスピネルを生じるために前駆体溶液中のMg及びAlの陽イオンが火炎熱分解中に完全に反応すると仮定すると、溶液中で1:1.7~1:2の範囲のMg:Al比は、コア化学量論比を示す、0.85~1(実施例1、 $n=1$ の場合)の範囲の n 値($MgO \cdot nAl_2O_3$)をもたらすと予想されるであろう。図3に見られるように、120nmの平均サイズを有する粉末上のおよそ2mm厚の非晶質 Al_2O_3 シェルでは、コアの n 値が0.85に設定されている場合、焼結後に化学量論的なMgスピネル($n=1$)を達成することが可能になる。図4は、コア内のシェルの溶解による化学量論比の変化を、粒径及び達成される一般的な厚さ範囲のシェル厚の関数として示す。例えば、コア化学量論比を示す n 値が1である場合、100nmの平均サイズを有する粉末で得られるおよそ2nm厚の非晶質 Al_2O_3 シェルは、焼結後に1.2の「 n 」値を達成することが可能にする。したがって、透明なMgスピネルセラミックスを製造するためのコア/シェル粉末を合成するために、前駆体溶液中で1:1.7~1:2の範囲の値に設定されたMg:Al比は、適切なシェル厚及び粒径に対して極端な値に最終的な化学量論比を推移させないため、高い透明度を有する生成物を実現することを可能にする。

【0015】

エアロゾルノズル(1)に給送される前駆体溶液のマグネシウム及びアルミニウムの全体の濃度は、0.5~1.5Mの範囲で選択される(Mg:Al比は、上記に明示した1:1.7~1:2の範囲で優先的に選択されるが、1:1.3~1:8.2の範囲で選択されてもよい)。その溶液を含んだビーカーは、溶媒の種類及び選択された濃度に応じてプロセス中に50~65の範囲で変動する温度の水浴に入れられ、保持される。この溶液は次に、蠕動ポンプ(10)によって0.25~50ml/分の範囲、好ましくは12.5ml/分の流量で、エアロゾルノズル(1)に供給される。溶液の濃度及び流量は、Mgスピネルコアのサイズ及び残留相の形成に対して著しい影響を有する。本発明を用いて製造される粉末では、高い焼結活性と合わさった低い凝集傾向が考慮される。したがって、当該技術分野において10~180nmの範囲の粉末を合成することは可能であるが、およそ100nmのサイズ範囲が焦点とされる。実施例1に示されるシステムで初期濃度がコアサイズに及ぼす影響が図5に提示されている(12.5ml/分の固定流量に関する)。コアサイズは、動的光散乱法(ゼータナノサイザー(Zetananosizer)、Malvern、UK)で測定された被覆粉末のサイズと等しいと仮定されるが、これは、この方法で達成された被覆厚が低い(2~10nm)ためである。例示されているように、実施例1に示されるシステムのコアサイズは、前駆体溶液濃度の関数として増加する。使用される全プロセスパラメータでの相純度がXRDによって分析される。知られているように、XRDでは、システム中で3%未満の相を検出できない。したがって、検出不可能な低量のMgO又は Al_2O_3 が、相純度が確保されているシステムに存在する可能性がある(Mg:Al比は、1:1.7~1:2の範囲である)。実施例1で開示される研究のシステムでは、様々な試験中、流量が20ml/分まで達したとき、又は

10

20

30

40

50

より低い流量 ($< 20 \text{ ml / 分}$) に対して $1 : 2$ を超える $\text{Mg} : \text{Al}$ 比が選択されたときに、残留 Al_2O_3 相が検出された。

【0016】

前駆体溶液からエアロゾルを形成するために使用される分散ガスは、好ましくは O_2 であるが、 N_2 、 O_2 / N_2 混合物、又は乾燥空気も使用される。較正済み質量流量計 (15) は、正確な流量及び圧力でガスを火炎熱分解システムに供給するために用いられる。分散 O_2 ガス (3) は、 $1 \sim 5 \text{ L / 分}$ の範囲で、好ましくは 2.5 L / 分 の流量でシステムに給送される。

【0017】

エアロゾルの点火に必要なパイロット炎 (4) は、メタン / 酸素混合物を用いて得られる。酸素に富んだ 0.46 のメタン / 酸素比が、実施例 1 ~ 3 で開示されるプロセスのそれぞれで使用される。メタン及び酸素の流量は、それぞれ、 2.5 L / 分 及び 5.5 L / 分 に設定される。 N_2 は、ノズル先端を前駆体溶液の火炎から隔離するため、かつノズル先端における生成物の蓄積を防止するために、 0.8 L / 分 の流量で遮蔽ガス (5) として使用される。前駆体溶液の濃度及び流量並びに分散ガスの流量といった、粒径及び被覆厚を制御する変数の値は、パイロット炎を形成するために使用されるメタン及び酸素の流量、並びに遮蔽ガスを形成するために使用される窒素の流量に関して本明細書に明示される値に限定されない。層流を確保しながら安定な火炎を形成するであろう値が、可変プロセスパラメータに対して使用される。

【0018】

$\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.65 < n < 4.10$) コアを被覆するための被覆前駆体蒸気は、1つ又は複数の搬送ガス (7) を用いることによって、火炎端と粉末収集ユニットとの間の様々な温度区画に供給される。所望の被覆相及び厚さに応じて、ガス混合物は、 $200 \sim 1300$ の範囲で変動する温度区画に供給される。搬送ガス及びアセトネート蒸気の混合物を輸送する鋼管 (8) の位置は、研究前に得られたシステムの温度プロファイルデータに従って調節される。温度プロファイルは、研究される各条件 (溶媒の種類及び給送速度、ガス、並びに給送速度) について別々に得られる。測定は、先細のカバー (19) の孔 (21) から挿入された熱電対によって、火炎端と溶融石英管の端部との間の様々な点において行われる。測定は、コア粒子の合成に使用される溶媒の点火の 20 分後に、粉末の合成及び被覆を行わずに、熱平衡において行われる。被覆温度、被覆前駆体、及び搬送ガスは、被覆相に対して著しい影響を有する。被覆は、かかるパラメータに応じて、非晶質である場合もあり、転移相にある場合もあり、安定な相にある場合もある。例えば、酢酸アルミニウム及び乾燥空気を使用して $300 \sim 550$ の範囲 (実施例 1、 400) で適用された被覆で、およそ 2 nm 厚の非晶質アルミナ層が目標とされる。その一方で、 $650 \sim 900$ などのより高い温度範囲で塩化アルミニウム及び CO_2 / H_2 を使用して適用された被覆は、 Al_2O_3 相を目標とする (実施例 2)。被覆前駆体蒸気が火炎区画に直接供給されると、 Al_2O_3 は、コア粒子上で不均質に核形成するのではなく、相として均質に核形成する。金属アルコキシド、アルキル、金属ジケトン、又はアルミニウム塩などのグループを含む金属有機化合物が、 Al_2O_3 被覆前駆体として使用される。本発明で使用される金属有機アルミニウム成分の例には、アルミニウムエトキシド、アルミニウム *s*-ブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシド、トリエチルアルミニウム、トリエチル (トリ-*sec*-ブトキシ) ジアルミニウム、トリメチルアルミニウム、酢酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムヘキサフルオラアセチルアセトネート (aluminum hexafluoroacetylacetonate)、トリ (2, 2, 6, 6, -テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート) アルミニウムが含まれる。本明細書で使用されるアルミニウム塩の例には、塩化アルミニウム及び硝酸アルミニウム、並びにそれらの水和物が含まれる。被覆のための前駆体蒸気は、アルミニウム源の相に応じて、円筒状「パプラー」(化学蒸着プロセスに頻繁に使用されている) (6) を使用して、蒸発、昇華、又は搬送ガスと共にバージすることといっ

10

20

30

40

50

た手段によって、記載の成分から得られる。恒温装置を備えたバブラー（６）は、いたる所に同一量のガス混合物をシステムに搬送するために使用される。乾燥空気、 N_2 、 O_2 、及び CO_2/H_2 の混合物が、搬送ガス（７）として使用される。搬送ガスの流量は、被覆厚を制御するため、かつ、関与する温度区画における Al_2O_3 の不均質な核形成条件を確保するために、 $0.1\text{ L/分} \sim 1\text{ L/分}$ の範囲で調節される。実施例２で開示されるように、 CO_2/H_2 ガス混合物を使用する場合、両方のガスの流量は等しくする。搬送ガス及び被覆前駆体蒸気を移送する鋼管（８）は、高温の反応区画に位置するため、可能性のある凝縮を防ぐために予熱されない。

【００１９】

被覆プロセスの最後に得られた $MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.65 < n < 4.10$) / Al_2O_3 コア/シェル構造の粉末は、次に、真空引きによってフィルタバッグユニット（１７、１８）に収集される。

【００２０】

前述のように、本発明はまた、予め合成された又は市販の Mg スピネル粉末の懸濁液を火炎熱分解反応器に給送することによって、これらの粉末のコーティングを可能にする。市販の $MgAl_2O_4$ 粉末が使用される場合、実施例３で開示されるように、分散剤の存在下で、又は分散剤を一切使用せずに、 10 体積％～ 20 体積％の範囲の低い固体装填率を有する非水性懸濁液が調製される。平均粒径は、 $50 \sim 1000\text{ nm}$ の範囲で選択される。高純度エチルアルコール、メチルアルコール、メチルエチルケトン、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、ギ酸、トルエン、ペンタン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル、又はそれらの混合物が、分散媒として使用される。粉末の表面積に応じて、 $0.5 \sim 10\text{ mg/m}^2$ の範囲のリン酸エステル又は魚油が、分散剤として使用される。調製された懸濁液は、固体装填率に応じて $1 \sim 10\text{ ml/分}$ の範囲で変動する流量で、ノズル（１）に供給される。懸濁液が溶液の代わりに使用される場合、分散ガス、パイロット炎ガス、並びに遮蔽ガスの種類及び流量は、上述のものと同じである。同様に、 Al_2O_3 被覆方法も、上記で開示された通りである。

【００２１】

含水系における $MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.65 < n < 4.10$) / Al_2O_3 コア/シェル構造の粉末の挙動は、ゼータ電位差計（zeta potentiometer）（ゼータナノサイザー、Malvern、UK）を用いて研究され、火炎熱分解法を用いて合成された未被覆の Mg スピネル粉末の挙動と比較される。未被覆の粉末では安定なゼータ測定を行うことができない。低い固体濃度（ < 2 体積％）を有する未被覆の Mg スピネルの懸濁液で測定された pH 値は、時間と共に増加する。その一方で、 $MgO \cdot nAl_2O_3$ ($0.65 < n < 4.10$) / Al_2O_3 コア/シェル構造のゼータ電位測定は、等電点が 9.2 であること、及び、低下する pH に対して表面が正電荷を帯びている（およそ $pH 4$ で測定された電位は 52 mV である）こと、一方で、上昇する pH に対して表面が負電荷を帯びている（およそ $pH 10$ で測定された電位は -22 mV である）ことを示した（実施例１）。コア/シェル構造の粉末の pH に対するゼータ電位挙動は、 Al_2O_3 粉末の挙動に近いことが観察される。 0.6 重量％のポリメタクリル酸アンモニウムを分散剤として使用することによって、 48 体積％のコア/シェル構造の粉末の高度に安定な水性懸濁液を調製することが可能であった。

【実施例】

【００２２】

実施例１：

前駆体溶液を調製するために、 $3:1$ の体積比のキシレン/酢酸エチル混合物を溶媒として使用し、マグネシウムアセチルアセトネート（ $C_{10}H_{14}MgO_4$ ）及びアルミニウムイソプロポキシド（ $C_9H_{21}O_3Al$ ）を溶質として使用する。システムにおいて $1:2$ の $Mg:Al$ 比になるように、 51.92 g のマグネシウムアセチルアセトネート及び 95.32 g のアルミニウムイソプロポキシドを 1 L ビーカー内に入れ、このビーカーにキシレン/酢酸エチル混合物を充填して、 1 L の全体積にする。この溶液を次に、火

10

20

30

40

50

炎熱分解システムに給送する前に、圧力形成を防止するための小さな開口部を備えた容器において、58の温度で4時間にわたって混合し、蒸発した溶媒の体積をプロセスの最後に補充する。この溶媒は、火炎熱分解プロセス全体を通じて再び58の温度に維持される。

【0023】

このように調製された前駆体溶液を、次に、12.5ml/分の流量でノズル(1)に供給する。2.5L/分の流量におけるO₂ガス(3)を分散ガスとして使用し、0.8L/分の流量におけるN₂ガス(5)を遮蔽ガスとして使用する。メタン/酸素ガス混合物(4)を使用して、パイロット炎に点火する。メタン流量は2.5L/分に設定し、酸素流量は5.5L/分に設定する。

10

【0024】

合成されたコア粉末を被覆するためのアルミニウム源として、アルミニウムアセチルアセトネートを使用する。これをステンレス鋼製「バブラー」(6)に入れ、150で昇華させる。乾燥空気を使用することにより、アルミニウムアセチルアセトネート蒸気をシステムに移送する。乾燥空気流量は、0.25L/分に設定する。搬送ガス及びアセトネート蒸気の混合物(8)を火炎端の後の区画に供給し、およそ400の温度にする。

【0025】

動的光散乱法(ゼータナノサイザー、Malvern、UK)で測定された粉末の平均粒径は100nmである。MgO・nAl₂O₃(0.65<n<4.10)/Al₂O₃コア/シェル構造の粉末のゼータ電位(ゼータナノサイザー、Malvern、UK)の測定は、等電点が9.2であること、及び、低下するpHに対して表面が正電荷を帯びている(およそpH4で測定された電位は52mVである)こと、一方で、上昇するpHに対して表面が負電荷を帯びている(およそpH10で測定された電位は-22mVである)ことを示した。上記で開示されたプロセスで製造された未被覆のMgスピネル粉末では、安定なゼータ測定を行うことができなかった。未被覆の粉末を用いて調製された希薄な水性懸濁液(<2体積%)のpHは、時間と共に変動することが観察された。加えて、被覆粉末と未被覆の粉末とは、高い固体装填率で異なる挙動を示す。0.6重量%のポリメタクリル酸アンモニウムを分散剤として使用することによって、48体積%の固体装填率を有する被覆粉末の水性懸濁液を調製することが可能であった。しかしながら、未被覆の粉末では27体積%の固体装填率しか達成され得なかった。

20

30

【0026】

実施例2:

Mgスピネルコア構造体を合成するために使用される前駆体、かかる化学物質の比、前駆体溶液の流量、分散ガス、遮蔽ガス、パイロット炎を形成するガス、及びかかるガスの流量は、実施例1に明記したものと同一である。実施例2は、Al₂O₃シェルの被覆方法という点のみ実施例1と異なる。

【0027】

合成されたコア粉末を被覆するためのアルミニウム源として、塩化アルミニウム(AlCl₃)を使用する。塩化アルミニウムをステンレス鋼製「バブラー」(6)に入れ、温度を200に固定して維持する。CO₂/H₂混合物を使用して、塩化アルミニウム蒸気をシステムに移送する。両方のガスの流量を0.15L/分に設定する。ガス混合物(8)を、およそ750の温度における火炎の端部の後の区画に供給する。実施例1とは異なり、使用されるガス及びかかるガスに依存する反応の結果として生じるHCl蒸気が環境に放出されることを防止するために、真空引き(17)の前に排水トラップを使用する。

40

【0028】

動的光散乱法(ゼータナノサイザー、Malvern、UK)で測定された平均被覆粒径は110nmである。コア/シェル構造の複合粉末のゼータ電位測定は、等電点が8.7であること、及び、低下するpHに対して表面が正電荷を帯びている(およそpH4で測定された電位は48mVである)こと、一方で、上昇するpHに対して表面が負電荷を

50

帯びている（およそ pH 10 で測定された電位は - 24 mV である）ことを示した。実施例 1 で開示されたように合成された未被覆の Mg スピネル粉末では、安定なゼータ測定を行うことができなかった。

【 0029 】

実施例 3 :

0.5 重量%のリン酸エステルを分散剤として使用して、市販の Mg Al₂O₄ 粉末 (S30CR、Baikowski、France) を 10 体積%でトルエン：エチルアルコール混合物 (1：1) に分散させる。1.07 g のリン酸エステルを、270 ml のトルエン及び 270 ml の高純度エチルアルコールの混合物に溶解させた。次に、214.68 g の Mg Al₂O₄ 粉末をビーカーに添加する。添加の過程において、磁気攪拌機を使用して懸濁液を攪拌し、同時に、超音波ホーンを使用して凝集体を粉砕した。懸濁液の低い固体装填率にも関わらず、懸濁液は、火炎熱分解ユニットへの懸濁液の供給の持続期間にわたり、沈殿しないように常に攪拌された。この懸濁液を次に、2 ml / 分の流量でノズル (1) に給送する。2.5 L / 分の流量における O₂ ガス (3) を分散ガスとして使用し、0.8 L / 分の流量における N₂ ガス (5) を遮蔽ガスとして使用する。メタン / 酸素ガス混合物 (4) を使用して、パイロット炎に点火する。メタン流量は 2.5 L / 分に設定し、酸素流量は 5.5 L / 分に設定する。

10

【 0030 】

市販の Mg Al₂O₄ 粉末を被覆するためのアルミニウム源として、アルミニウムアセチルアセトネートを使用する。アルミニウムアセチルアセトネートをステンレス鋼製「バブラー」(6) に入れ、150 に固定された温度を維持することによって前駆体の昇華を確実にする。乾燥空気を使用して、アルミニウムアセチルアセトネート蒸気をシステムに移送する。乾燥空気流量は、0.25 L / 分に設定する。搬送ガス及びアセトネート蒸気の混合物 (8) を、およそ 400 の温度における火炎の端部の後の区画に供給する。

20

【 0031 】

被覆粉末のゼータ電位測定は、9.5 の等電点を示した。実施例 1 で開示されたように、この方法で実現されたコア / シェル構造の粉末により、ポリメタクリル酸アンモニウムを分散剤として使用することによって、高い固体装填率で安定な水性懸濁液の調製が可能になった。入手した市販の Mg Al₂O₄ 粉末では、濃縮懸濁液の調製ができなかった。市販の Mg Al₂O₄ 粉末が被覆されるこの実施形態により、45 体積%の固体装填率を有する安定な水性懸濁液の調製が可能になる。その一方で、市販の Mg Al₂O₄ 粉末が直接使用されると、25 体積%を超える固体充填率を有する懸濁液は凝固する。

30

【図1】

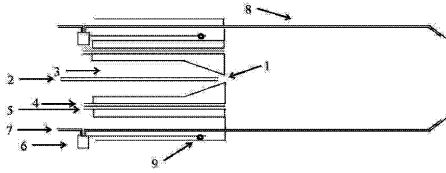


Figure 1

【図2】

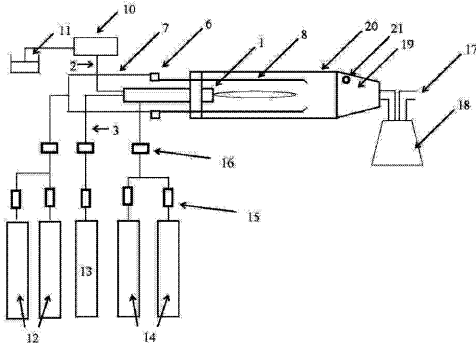


Figure 2

【図3】

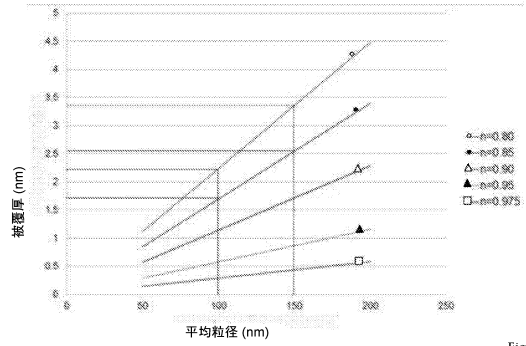


Figure 3

【図4】

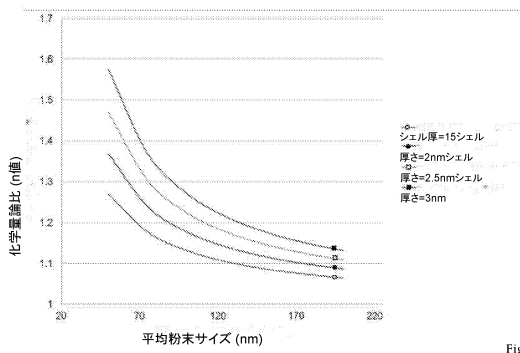


Figure 4

【図5】

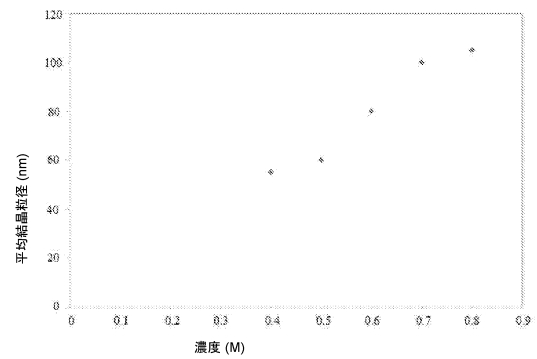


Figure 5

フロントページの続き

(72)発明者 オゼー, イスマイル オズギュル
トルコ, エスキシェヒル, アナドル ユニバーシテシ ミュヘンディスリク ファクulteシ
マルゼメ ビリミ ヴェ ミュヘンディスリジ

審査官 手島 理

(56)参考文献 特表2008-529758(JP,A)
特表2007-528448(JP,A)
特開2005-013795(JP,A)
特開2010-053019(JP,A)
特開平03-008714(JP,A)
特開平07-187806(JP,A)
GANESH I; JAGANATHA REDDY G; SUNDARARAJAN G; ET AL, INFLUENCE OF PROCESSING ROUTE ON M
ICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MGAL204 SPINEL, CERAMICS INTERNATIONAL, NL
, ELSEVIER, 2009年 9月22日, VOL:36, NR:2, PAGE(S):473 - 482
IBRAM GANESH, AQUEOUS SLIP CASTING OF MGALOSPINEL POWDER, BULLETIN OF MATERIALS SCIENC
E, SPRINGER INDIA, 2011年 8月 6日, VOL:34, NR:2, PAGE(S):327 - 335, URL, ht
tp://dx.doi.org/10.1007/s12034-011-0073-9

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00 - 17/00
B01J 10/00 - 12/02
B01J 14/00 - 19/32