

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553558号
(P3553558)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷H 0 1 F 1/36
C O 1 G 49/00

F I

H O 1 F 1/36
C O 1 G 49/00

A

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-237514 (P2002-237514)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成14年8月16日(2002.8.16)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2003-151817 (P2003-151817A)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
(43) 公開日	平成15年5月23日(2003.5.23)		ニクゼンプラッツ 1
審査請求日	平成14年10月4日(2002.10.4)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	10140089.6		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成13年8月16日(2001.8.16)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パイロジェニック酸化物粒子、その製造方法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物又はメタロイド酸化物を含有する非磁性マトリックス内に直径 20 nm 未満を有する超常磁性金属酸化物磁区を含有し、前記超常磁性磁区が Fe、Cr、Eu、Y、Sm 又は Gd の酸化物を含有し、塩化物含量 1000 ppm 以下を有し、炭素含量が 500 ppm 未満であり、BET 表面積が 600 m²/g 以下であり、ブロッキング温度が 150 K 以下であり、かつ超常磁性磁区の割合が 99.6 質量% 以下である、パイロジェニック酸化物粒子。

【請求項 2】

鉄の酸化物が γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄、γ-Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の混合物及び / 又は前記のものと鉄を含有する非磁性化合物との混合物を含有する、請求項 1 記載のパイロジェニック酸化物粒子。

【請求項 3】

非磁性金属 - 又はメタロイド酸化物マトリックスが Si、Al、Ti、Ce、Mg、Zn、B、Zr 又は Ge の酸化物を包含する、請求項 1 又は 2 に記載のパイロジェニック酸化物粒子。

【請求項 4】

無機及び有機試薬の吸着、無機及び有機試薬のもしくはそれらとの表面での反応又は錯形成により変性されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のパイロジェニック酸化物粒子。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の粒子を製造する方法において、

- 非磁性マトリックスの金属又はメタロイド成分を含有する化合物と、超常磁性磁区の金属成分を含有する化合物とを一緒に又は別々に蒸発させ、その際少なくとも一方の化合物は塩素を含有しかつ蒸気組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、

- 前記混合物をキャリアガスを用いて混合帯域に供給し、該混合帯域内で空気及び / 又は酸素及び燃焼ガスと混合しかつ該混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、

- 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する
工程からなることを特徴とする、パイロジェニック酸化物粒子の製造方法。 10

【請求項 6】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の粒子を製造する方法において、

- 超常磁性磁区の金属成分を含有しかつ塩の溶液又は分散液の形で存在する先駆物質を噴霧することによりエーロゾルを製造し、

- 前記エーロゾルを、非磁性マトリックスの先駆物質を含有する火炎加水分解又は火炎酸化のガス混合物と混合帯域内で混合し、その際蒸気組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、

- エーロゾル / ガス混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、 20

- 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する

工程からなり、その際超常磁性磁区の先駆物質及び / 又は非磁性マトリックスの先駆物質が塩素含有化合物であることを特徴とする、パイロジェニック酸化物粒子の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の粒子を製造する方法において、

- 超常磁性磁区の先駆物質及び非磁性マトリックスの先駆物質を噴霧することによりエーロゾルと一緒に又は別々に製造し、その際これらの先駆物質は塩の溶液又は分散液の形で存在し、エーロゾル組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、 30

- 先駆物質のエーロゾルを混合帯域と一緒に又は別々に供給し、該混合帯域内で前記エーロゾルを空気及び / 又は酸素及び燃焼ガスと混合しかつ

- エーロゾル / ガス混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、

- 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する

工程からなり、その際超常磁性磁区の先駆物質及び / 又は非磁性マトリックスの先駆物質が塩素含有化合物であることを特徴とする、パイロジェニック酸化物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非磁性金属酸化物又はメタロイド酸化物マトリックス内に超常磁性金属酸化物磁区を含有するパイロジェニック (pyrogenic) 酸化物粒子、その製造方法及びその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

超常磁性材料は、多数の分野で、例えばデータメモリーのため、画像形成法におけるコントラスト媒体として、強磁性流体又は生化学的分離及び分析法において使用される。

【0003】 50

超常磁性材料は、常磁性物質並びにまた強磁性物質のために特徴的である特性を有する。常磁性物質におけるように、超常磁性物質は外部から磁界の作用を受けなければ、基本磁気ダイポール (elementary magnetic dipoles) の永久的 (等軸) アライメントを有しない。他面、これらは、外部磁界が作用すれば、類似して高い磁化率を有する。更に、これらは結晶質構造の存在により特徴付けられる。超常磁性は、通常強磁性物質内の結晶質領域の直径が一定の臨界値を下回る際に発生する。

【0004】

超常磁性の理論的基礎は、結晶構造内の基本磁気ダイポールの永久的アライメントの熱的不安定化にある。基本磁気ダイポールの熱エネルギーは、外的磁界が存在しないとそれらのアライメントを妨害する。外的磁界を除いた後に、個々の基本磁気ダイポールは確かになお存在するが、しかしこれらは、平行 (等軸) に配置することができないような熱的に励起された状態で存在する。従って、結晶は永久的に磁性でない。

10

【0005】

代表的な超常磁性物質は、マグヘマイト (γ -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃) 及びマグネタイト (Fe₃O₄) であり、これらは物質及び形状に依存する約 20 nm 未満の粒子寸法で超常磁性特性を示す。

【0006】

このような粒子の超常磁性特性は、磁区の立体的分離が与えられる際にのみ維持される。そのために、粒子は、凝集を防止するために、有機化合物により被覆されかつ安定化される。

20

【0007】

【外1】

超常磁性鉄酸化物粒子は、例えば鉄化合物：鉄 (III) アセチルアセトネート、鉄 (II) アンモニウムシトレート及び鉄 (III) ニトレートの噴霧熱分解 (spray pyrolysis) (T. González-Carreño et al., Materials Letter 18 (1993) 151-155) により又は鉄ペンタカルボニル又は鉄アセチルアセトネートから出発する気相反応 (S. Barth et al., Journal of Materials Science 32 (1997) 1083-1092) により得ることができる。

30

【0008】

噴霧熱分解における欠点は、ガンマ - 酸化鉄 (γ -Fe₂O₃) を生じる出発物質及び反応条件の選択が制限されることにある。塩化鉄 (III) を使用すると、強磁性粒子が得られる。更に、しばしばアルファ - 酸化鉄 (α -Fe₂O₃) 及び水酸化物相が不純物として現れる。

【0009】

気相反応の場合も同様に、酸化鉄先駆物質の選択が制限される。塩素、硫黄又は窒素を含む出発物質は、明白に排除される。それというのも、これにより不所望の酸化鉄相、例えば先駆物質として塩化鉄を使用する際にはベータ - 酸化鉄 (β -Fe₂O₃) が形成されるからである。

40

【0010】

US 5,316,699 には、ゾル - ゲル法及び引き続いての水素での還元処理による誘電性マトリックス内の超微細な超常磁性粒子の製造法が記載されている。得られる粒子は、相互に接続された孔の網状組織を有し、該孔内に磁性成分が存在する。同じ表面積を有する十分に孔不含の粒子に比較した欠点は、物質移動プロセスを含む適用の際に孔に自由にアクセスできないことにある。

【0011】

更に、欠点であるのは、数週間も継続することがある手間のかかる製造並びに不経済に高

50

い温度での水素を用いた必要な後処理である。更に、該粒子は出発物質からの不純物並びに別の反応工程からの副生成物及び分解生成物を含有する恐れがある。

【0012】

ザハリア (Zachariah) 他著 "Nanostruct. Mater. 5, 383, 1995" には、二酸化ケイ素と、火炎酸化により得られる酸化鉄からなる超常磁性磁区からなるナノ材料が記載されている。この場合には、これらは有機先駆物質、毒性の鉄ペンタカルボニル及びヘキサメチルジシロキサンから出発する。これらの材料は、大量の製造のためには不経済であり、更に粒子内に炭素不純物が残留する危険が生じる。更に、非磁性成分としての二酸化ケイ素及び超常磁性成分としての酸化鉄を有する粒子が記載されているにすぎない。

10

【0013】

超常磁性粒子のもう1つの特徴は、いわゆる“ブロッキング温度 (blocking temperature)”である。これは、その温度未満ではもはや超常磁性特性が観察されない温度である。この温度は記載された方法により得られた粒子の場合には155 Kである。特殊な適用のため、例えば低温技術において適用する場合には、ブロッキング温度を更に低下させるのが望ましい。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、従来の技術の欠点を有しない超常磁性粒子を提供することである。特に、これらは例えば炭素及び非超常磁性変性物のような不純物を十分に不含でありかつ僅かな気孔容積を有するに過ぎないべきである。

20

【0015】

更に、本発明の課題は、容易に利用可能で廉価な出発物質から広範囲に使用可能な超常磁性粒子を製造することができる方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、本発明に基づき、金属酸化物又はメタロイド酸化物を含有する非磁性マトリックス内に直径3～20 nmを有する超常磁性金属酸化物磁区を含有する、塩化物含量50～1000 ppmを有するパイロジェニック酸化物粒子により解決される。

【0017】

30

塩化物含量は、粒子の製造に起因する。本発明による粒子は、塩素含有先駆物質を例えば水素/酸素火炎内で反応させるパイロジェニックプロセスから得られる。形成される粒子は、塩素を例えば完全には進行しない火炎酸化からのオキシクロリドの形並びに塩酸の形で有することができる。これらの化合物が形成される粒子内に封じ込まれれば、粒子の塩化物含量は、粒子を破壊しない浄化工程によってももはや更に減少させることはできない。

【0018】

本発明による粒子の塩化物含量は、最大1000 ppmまでであってよい。浄化工程により、有利に塩化物含量100～500 ppmを有する粒子を得ることができる。これは更なる浄化工程により50 ppmまでの値に減少させることができる。

40

【0019】

全塩化物含量の測定は、ウィックボルド (Wickbold) 燃焼によるか又は碎解 (Aufschluss: digestion)、引き続いての滴定又はイオンクロマトグラフィーにより行う。

【0020】

【外2】

パイロジェニックプロセスにおける塩化物を含有する超常磁性粒子の本発明による製造は驚異的である。例えば、バース (Barth) 他著 "Journal of Materials Science 32 (1997) 1083-1092" には、塩化物イオンは塩化鉄 (I I I) からの非超常磁性ベータ-酸化鉄 (β -Fe₂O₃) を形成するための誘導効果を有することが記載されている。ゴンザレス (González-Carreño) 他著 "Materials Letter 18 (1993) 151-155" には、塩化鉄 (I I I) の噴霧熱分解においては別の先駆物質とは異なり超常磁性粒子は得られないと記載されている。

10

【0021】

本発明による粒子は、パイロジェニックプロセスの操作に依存して種々異なった凝集度を有する。影響パラメータは、滞在時間、温度、圧力、使用化合物の分圧、反応後の冷却の種類及び場所であってよい。このようにして、十分に球形から十分に凝集した粒子までの幅広いスペクトルを得ることができる。

【0022】

本発明による粒子の磁区とは、立体的に相互に分離された超常磁性領域であると理解されるべきである。パイロジェニックプロセスに起因して、本発明による粒子は十分に気孔不含でありかつ表面に遊離ヒドロキシル基を有する。これらは、外部磁界を印加すると超常磁性特性を示す。しかしながら、これらは永久磁性化されておらずかつ低い残留磁化を示すにすぎない。

20

【0023】

特別の実施態様によれば、本発明による粒子の炭素含量は500 ppm未満である。特に有利には、該範囲は100 ppm未満である。

【0024】

本発明による粒子のD I N 6 6 1 3 1に基づき測定したB E T表面積は、10 ~ 600 m² / gの広い範囲にわたって変動することができる。特に有利には、該範囲は50 ~ 300 m² / gである。

30

【0025】

本発明の有利な実施態様においては、その温度未満では超常磁性特性がもはや確認されない、本発明による粒子のブロックン温度は、150 K以下である。この温度は、粒子の組成の他にまた超常磁性磁区の大きさ及びその異方性にも左右されることがある。

【0026】

本発明による粒子の超常磁性磁区の割合は、1 ~ 99.6質量%である。この範囲内に、立体的に分離された、超常磁性磁区の領域が存在する。30質量%より大きい、特に有利には50質量%より大きい超常磁性磁区の割合を有する範囲が有利である。超常磁性領域の割合の増大と共に、本発明による粒子の達成可能な磁気作用も増大する。

【0027】

超常磁性磁区は、有利にはFe、Cr、Eu、Y、Sm又はGdの酸化物を含有することができる。この磁区内には、金属酸化物は単一の変態(modification)又は種々の変態で存在することができる。

40

【0028】

その他に、非磁性変態の領域も粒子内に存在することができる。これらは磁区を有する非磁性マトリックスの混合酸化物であってもよい。このための例としては、鉄シリカリライト(FeSiO₄)を利用することができる。これらの非磁性成分は、超常磁性に関しては非磁性マトリックスのような特性を示す。このことは、粒子は超常磁性であるが、しかし非磁性成分の割合が増大するに伴い飽和磁化が低下することを意味する。

【0029】

50

付加的にまた、その大きさに基づき超常磁性を示さずかつ残留磁気を誘導する磁区が存在してもよい。これは体積比の (v o l u m e - s p e c i f i c) 飽和磁化の上昇をもたらす。使用分野に基づき、そのように適合した粒子を製造することができる。

【 0 0 3 0 】

特に有利な超常磁性磁区は、ガンマ - Fe_2O_3 (γ - Fe_2O_3)、 Fe_3O_4 、ガンマ - Fe_2O_3 (γ - Fe_2O_3) と Fe_3O_4 の混合物及び / 又は前記のものと鉄を含有する非磁性化合物との混合物である。

【 0 0 3 1 】

非磁性マトリックスは、 Si 、 Al 、 Ti 、 Ce 、 Mg 、 Zn 、 B 、 Zr 又は Ge の金属及びメタロイドの酸化物包含する。特に有利であるのは、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン及び酸化セリウムである。超常磁性磁区の立体的分離の他に、マトリックスには、磁区の酸化段階を安定化するという課題が生じる。従って、例えばマグネタイトは二酸化ケイ素マトリックスにより超常磁性鉄酸化物相として安定化される。

【 0 0 3 2 】

本発明による粒子は、吸着、表面での反応又は無機及び有機試薬のもしくはそれらとの錯形成により変性することができる。

【 0 0 3 3 】

例えば、本発明による粒子は、表面変性剤を用いた引き続いての処理により部分的に又は完全に疎水性化された表面を得ることができる。表面変性は、 $\text{DE} - \text{A} - 1163784$ 、 $\text{DE} - \text{A} - 19616781$ 、 $\text{DE} - \text{A} - 19757210$ 又は $\text{DE} - \text{A} - 4402370$ に二酸化ケイ素、二酸化チタン及び酸化アルミニウムのために記載された方法に類似して行うことができる。

【 0 0 3 4 】

更に、本発明による粒子は、部分的に又は完全に別の金属酸化物で被覆されていてもよい。この被覆は、例えば本発明による粒子を金属有機化合物を含有する溶液中に分散させることにより行うことができる。加水分解触媒の添加後に、金属有機化合物はその酸化物に変換され、該酸化物は本発明による粒子上に析出する。このような金属有機化合物の例は、ケイ素のアルコラート ($\text{Si}(\text{OR})_4$)、アルミニウムのアルコラート ($\text{Al}(\text{OR})_3$) 又はチタンのアルコラート ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) である。

【 0 0 3 5 】

本発明による粒子の表面は、生物有機物質、例えば核酸又はポリサッカリドの吸着により変性されていてもよい。該変性は、生物有機物質及び本発明による粒子を含有する分散液内で実施することができる。

【 0 0 3 6 】

本発明のもう 1 つの対象は、本発明による粒子の製造方法であって、該方法は - 非磁性マトリックスの金属又はメタロイド成分を含有する化合物と、超常磁性磁区の金属成分を含有する化合物とを一緒に又は別々に蒸発させ、この際少なくとも一方の化合物は塩素を含有しかつ蒸気組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、
- 前記混合物をキャリアガスを用いて混合帯域に供給し、該混合帯域内で空気及び / 又は酸素及び燃焼ガスと混合しかつ該混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、
- 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する
工程からなる。

【 0 0 3 7 】

燃焼ガスとしては、有利に水素又はメタンを使用することができる。

【 0 0 3 8 】

更に、本発明による粒子は、

- 超常磁性磁区の金属成分を有しかつ塩の溶液又は分散液の形で存在する先駆物質を噴霧することによりエーロゾルを製造し、

10

20

30

40

50

- 前記エーロゾルを、非磁性マトリックスの先駆物質を含有する火炎加水分解又は火炎酸化のガス混合物と混合帯域内で混合し、その際蒸気組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、
 - エーロゾル/ガス混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、
 - 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する
- 工程からなり、その際超常磁性磁区の先駆物質及び/又は非磁性マトリックスの先駆物質が塩素含有化合物である方法により製造することができる。

【 0 0 3 9 】

10

更に、本発明による粒子は、

- 超常磁性磁区の先駆物質及び非磁性マトリックスの先駆物質を噴霧することによりエーロゾルと一緒に又は別々に製造し、その際これらの先駆物質は塩の溶液又は分散液の形で存在し、エーロゾル組成は超常磁性磁区と非磁性マトリックスとの後で所望される比に相当し、
 - 先駆物質のエーロゾルを混合帯域と一緒に又は別々に供給し、該混合帯域内で前記エーロゾルを空気及び/又は酸素及び燃焼ガスと混合しかつ
 - エーロゾル/ガス混合物を公知構造様式のバーナに供給しかつこの混合物を燃焼室内の火炎内で燃焼させ、
 - 熱ガス及び固体生成物を冷却し、ガスを固体生成物から分離しかつ場合により固体生成物を水蒸気で湿らせたガスを用いて熱処理することにより浄化する
- 工程からなり、その際超常磁性磁区の先駆物質及び/又は非磁性マトリックスの先駆物質が塩素含有化合物である方法により製造することができる。

20

【 0 0 4 0 】

図 1 は、製造工程 I ~ I V を有する簡単化したフローチャートを示し、この場合、I = 混合帯域、I I = バーナ、I I I = フィルタ、I V = 浄化装置である。混合帯域内への流入流 I a は空気及び/又は酸素、I b は燃焼ガス、E は生成物を形成する物質の先駆物質を表す。A は廃ガス、P は本発明による生成物である。混合帯域 I はバーナから分離して配置された混合ユニットであってもよく又はバーナ自体の構成部分であってもよい。有利には、混合帯域はバーナの構成部分である。

30

【 0 0 4 1 】

図 2 a ~ e は、E を混合帯域 I に供給する種々の方法を示す。図 2 a においては、マトリックスの先駆物質 P M と磁区の先駆物質 P D を一緒に蒸発させ（インデックス v で示されている）かつ混合帯域に供給する。図 2 b においては、P M と P D を別々に蒸発させかつ混合帯域に供給する。図 2 c は、P M と P D を一緒にエーロゾルに変換し（インデックス A e で示されている）かつ混合帯域に供給する変法を示す。図 2 d は、P M と P D の別々のエーロゾル製造及び供給を示す。図 2 e は、P M を蒸発した形で、P D をエーロゾルの形で混合帯域に供給する変法を示す。

【 0 0 4 2 】

噴霧は、有利には 1 成分又は 2 成分ノズルにより又はエーロゾル発生器により行うことができる。

40

【 0 0 4 3 】

本発明による前記方法においては、反応パートナー、金属酸化物又はメタロイド酸化物と超常磁性磁区の先駆物質は両者とも例えば無機の塩素含有塩であってもよい。また、金属酸化物又はメタロイド酸化物マトリックスの先駆物質のみが塩素含有であり、かつ超常磁性磁区の先駆物質が塩素不含の塩、例えば硝酸塩、又は塩素不含の金属有機化合物、例えば鉄ペンタカルボニルであってもよい。また、金属酸化物又はメタロイド酸化物マトリックスの先駆物質が塩素不含の無機塩、例えば硝酸塩又は塩素不含の金属有機塩、例えばシロキサンであり、かつ超常磁性磁区の先駆物質が塩素含有無機塩であることも可能である。

【 0 0 4 4 】

50

本発明による全ての方法における冷却は、有利には熱交換器を用いて又は水又はガス、例えば空気又は窒素の直接的混入により、又はラバルノズルを使用するプロセスガスの断熱放圧により行うことができる。

【0045】

本発明のもう1つの対象は、データメモリーのため、画像形成法におけるコントラスト媒体として、生化学的分離及び分析法のため、医療用途、例えばドラッグターゲティング及びコントラスト媒体のため、研磨剤として、超常磁性に基づき容易に回収することができる触媒として又は触媒担体として、充填剤として、増粘剤として、断熱のため、分散剤として、流動促進剤として、強磁性流体としての、本発明による粒子の使用である。就中、流動促進剤は、軸のシーリング材として、スピーカーのための冷却及び緩衝媒体として及び切り替え可能な復屈折（コットン・ムートン効果）のために使用される。

10

【0046】

【実施例】

分析法

BET表面積の測定

本発明による粒子のBET表面積は、DIN 66131に基づき測定した。

【0047】

二酸化ケイ素、酸化鉄及び酸化セリウムの含量の測定

本発明による粒子約0.3gを正確に白金るつぼに秤量して入れかつ灼熱損失を測定するためにるつぼ内で700℃で2時間灼熱し、デシケータ内で冷却しかつ再計量する。超純水でエッジを洗浄した後に、サンプル材料をH₂SO₄（p.a. 1:1）1ml及びHF（40% p.a.）少なくとも3mlを用いてホットプレート上で乾燥するまで蒸散させる。蒸散による重量損失をSiO₂と、残留物をFe₂O₃と見なす。

20

【0048】

実施例4における酸化鉄及び酸化セリウムの含量は、ICP-OESにより測定した。

【0049】

塩化物含量の測定

本発明による粒子約0.3gを正確に秤量し、20%の水酸化ナトリウム（p.a.）20mlを加え、溶解させかつ攪拌しながら冷却したHNO₃ 15mlに移す。溶液中の塩化物成分をAgNO₃溶液（0.1モル/l又は0.01モル/l）で滴定する。

30

【0050】

炭素含量の測定

本発明による粒子約100～1000mgを正確に秤量してるつぼに入れ、それぞれ超純粋鉄1g及び添加物（LECOCELL II）1gを加えかつ炭素分析器（LECO）内で約1800℃で酸素の補助で燃焼させる。生成したCO₂をIRにより測定しかつそれから含量を計算する。

【0051】

ブロッキング温度の測定

SQUID測定装置（Superconducting Quantum Interference Device：超伝導量子干渉計）で、本発明による粒子の磁気モーメントを温度に依存して測定する。このために、消磁したサンプルを5Kに冷却する。弱い外部磁界内で、サンプルを室温に加熱しかつ加熱中にサンプルの磁気モーメントを測定する。相応する曲線は、“ゼロフィールドクールド（zero field cooled）”（ZFC）曲線と称される。

40

【0052】

実施例1：二酸化ケイ素マトリックス中の超常磁性酸化鉄

SiCl₄ 0.14kg/hを約200℃で蒸発させかつ水素3.5Nm³/h並びに空気15Nm³/hと一緒に混合帯域に供給する。

【0053】

更に、10質量%の塩化鉄（III）水溶液から2成分ノズルを用いて得られたエアロゾ

50

ルをキャリアガス（窒素 $3.5 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ ）を用いてバーナ内部の混合帯域に供給する。

【0054】

そこで、均質に混合されたガス／エアゾル混合物は、約 1200 の断熱燃焼温度及び約 50 msec の滞在時間で燃焼する。

【0055】

断熱温度は、反応器内に流入する物質流の質量及びエネルギー収支から計算される。エネルギー収支においては、水素燃焼の反応エンタルピー及び四塩化ケイ素の二酸化ケイ素への変換及び塩化鉄（ III ）の酸化鉄（ III ）への変換もまた水溶液の蒸発も考慮される。

【0056】

滞在時間は、物質が貫流する装置容積と、断熱燃焼温度でのプロセスガスの作業体積流との商から計算される。

【0057】

火炎加水分解後に、公知方法で反応ガス及び酸化鉄がドーピングされた生成した二酸化ケイ素粉末を冷却しかつフィルタを用いて固体を廃ガス流から分離する。

【0058】

更なる工程で、水蒸気含有窒素で処理することにより粉末になお付着した残留塩酸を粉末から除去する。

【0059】

実施例 2 及び 3 は、実施例 1 に類似して実施する。反応パラメータは、第 1 表に記載されている。

【0060】

【表 1】

第 1 表：実施例 1～4 のためのパラメータ

実 施 例	1	2	3	4
SiCl_4 [kg/h]	0.14	0.23	0.21	-
$\text{FeCl}_3^{(*)}$ [kg/h]	1.02	0.41	0.40	0.59
$\text{CeCl}_3^{(**)}$ [kg/h]	-	-	-	0.41
断熱温度 [$^{\circ}\text{C}$]	1200	1250	1150	1200
滞在時間 [ms]	約 50	約 50	約 50	約 50

* 10% の FeCl_3 水溶液；実施例 3 における FeCl_2

** 10% の FeCl_3 水溶液

【0061】

実施例 4：酸化セリウムマトリックス内の超常磁性酸化鉄

水素 $3.5 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ 並びに空気 $15 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ をバーナ内部の混合帯域に供給する。更に、 10 質量％の塩化鉄（ III ）水溶液及び 10 質量％の塩化セリウム（ III ）溶液から 2 成分ノズルを用いて得られたエアゾルをキャリアガス（窒素 $3 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ ）を用いて混合帯域に供給し、該混合帯域内で均質に混合されたガス／エアゾル混合物を燃焼させる。反応混合物の後処理及び浄化は、実施例 1 に記載と同様に行う。反応パラメータは、第 1 表に記載されている。

【0062】

第 2 表は、実施例のための分析結果を示す。

【0063】

【表 2】

第 2 表：実施例 1～4 のためのパラメータ

実施例	1	2	3	4
酸化鉄* [質量%]	50	50	25	50
C [ppm]	70	53	42	< 10
Cl [ppm]	368	220	102	635
飽和磁化 [Am ² /kg]	17	6.5	10.4	12.5
ガンマ-Fe ₂ O ₃ 微結晶寸法 [nm]	10.8	11.2	11.5	15.1
ブロッキング温度 [K]	約 100	約 40	約 110	n.d. **
BET 表面性 [m ² /g]	146	174	143	88

* Fe₂O₃として計算 ; ** n.d. = 測定せず

【 0 0 6 4 】

TEM 写真

実施例 1～3 からの粒子の TEM 写真は、5～15 nm の結晶寸法を有する酸化鉄磁区が埋め込まれた無定形の二酸化ケイ素マトリックスを示す。図 3 は、実施例 2 からの粒子の TEM 写真を示す。この場合、酸化鉄は暗い領域により表示されている。実施例 4 からの粒子の TEM 写真は、5～15 nm の結晶寸法を有する酸化鉄磁区が埋め込まれた、部分的に無定形で部分的に結晶質の酸化セリウムマトリックスを示す。

【 0 0 6 5 】

X 線解析図 (XRD)

実施例 1～4 からの粒子の XRD スペクトルは、約 2 シータ = 41.5° で明らかな信号を示す。これはマグネタイト (Fe₂O₃) 及びマグヘマイト (ガンマ-Fe₂O₃) の信号線に相当する。実施例 1～3 の粒子の場合には、2 シータ = 38.5° で弱く現れた信号はヘマタイト (アルファ-Fe₂O₃) の割合を示す。実施例 1～3 における信号のバックグラウンドノイズは、無定形二酸化ケイ素により、実施例 4 においては無定形の酸化セリウムにより惹起される。付加的に、実施例 4 の XRD スペクトルは、2 シータ = 38.5° 及び 33.2° で 2 つの信号を示し、これらは結晶質酸化セリウム (IV) の信号線に相当する。図 4 は、実施例 1 からの粒子の X 線解析図を示す。

【 0 0 6 6 】

デバイ-シェラーの基づく概算により、実施例 1 からの粒子に関しては 10.8 nm、実施例 2 からの粒子に関しては 11.2 nm、実施例 3 からの粒子に関しては 11.5 nm 及び実施例 4 からの粒子に関しては 15.1 nm の平均マグヘマイト微結晶寸法が得られる。

【 0 0 6 7 】

ブロッキング温度

ゼロフィールドコールド曲線の最大は、複合材料のブロッキング温度に相当する。超常磁性が発生する温度は、ブロッキング温度として表される。この温度を越えると、磁化曲線はヒステシスを示さない。該温度は、外部磁界の除去後に磁性磁区の配向をエントロピー効果に基づき消去するために十分である。図 5 は、実施例 2 からの粒子の“ゼロフィールドコールド”曲線を示す。

【 0 0 6 8 】

それぞれの実施例からの粒子のブロッキング温度 T_B は、実施例 1 からの粒子では約 100 K、実施例 2 からの粒子では約 40 K、実施例 3 からの粒子では約 120 K である。

【 0 0 6 9 】

磁化

超常磁性特性は、実施例 1 ～ 4 においてヒステリシスを示さない磁化曲線から誘導される。図 6 は、実施例 1 からの粒子の磁化曲線を示す。

【 0 0 7 0 】

飽和磁化は、単位体積当たりの最大達成可能な磁気モーメントである。B = 5 T の外部磁界で生じる磁化は、近似値的に飽和磁化に相当しかつ磁化可能性のための尺度として使用される。

【 0 0 7 1 】

各実施例からの粒子の磁化曲線に対応する飽和磁化は、実施例 1 からの粒子に関しては $17 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、実施例 2 からの粒子に関しては $26.5 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、実施例 3 からの粒子に関しては $10.4 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 及び実施例 4 からの粒子に関しては $12.5 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ ある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による製造工程 I ～ IV を有する簡便化したフローチャートを示す。

【図 2】a ～ e は、混合帯域 I に先駆物質 E を供給するための種々の方法を示す。

【図 3】実施例 2 からの粒子の T M E 写真を示す図である。

【図 4】実施例 1 からの粒子の X 線解析図を示す図である。

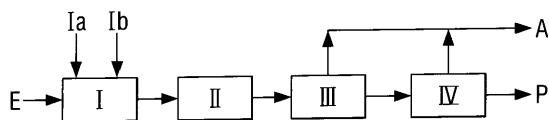
【図 5】実施例 2 からの粒子のゼロフィールドクールド曲線を示す図である。

【図 6】実施例 1 からの粒子の磁化曲線を示す図である。

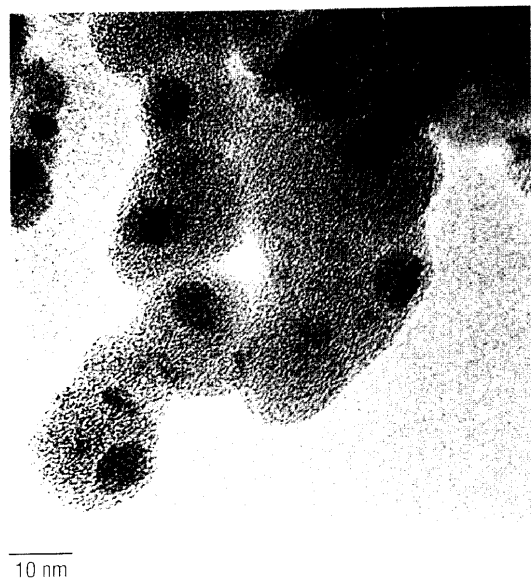
【符号の説明】

I 混合帯域、 II バーナ、 III フィルタ、 IV 浄化装置、 Ia 流入流、 Ib 燃焼ガス、 E 先駆物質、 A 廃ガス、 P 本発明による生成物

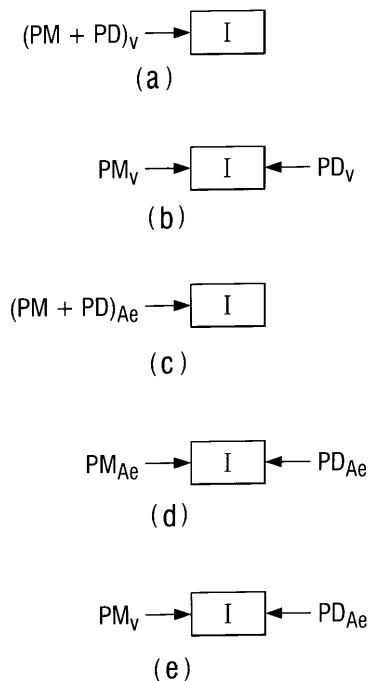
【図 1】



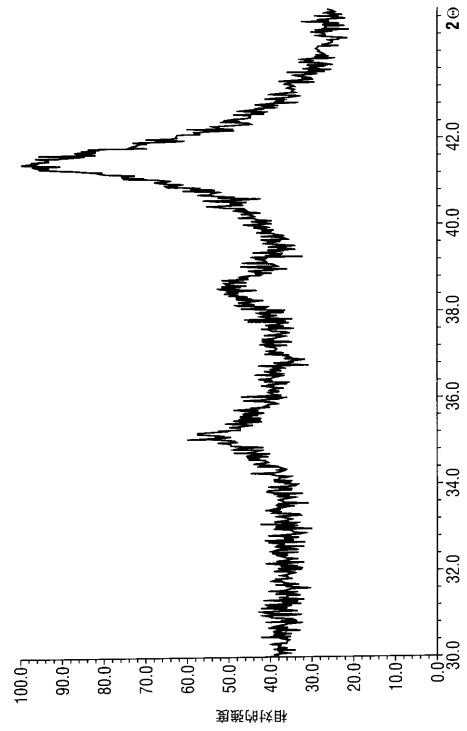
【図 3】



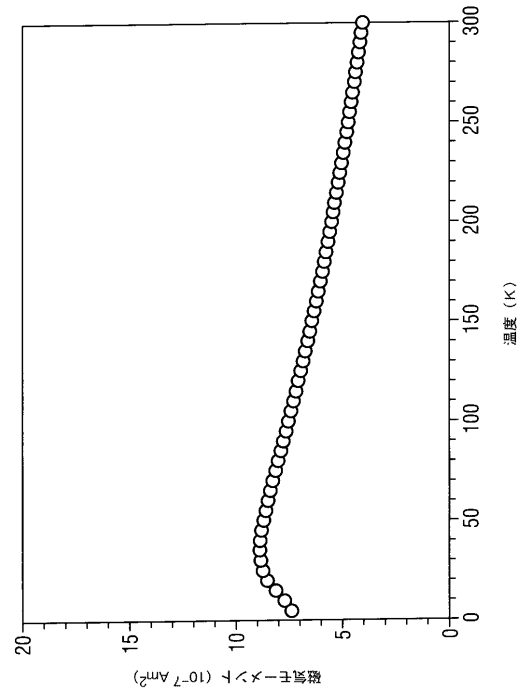
【図 2】



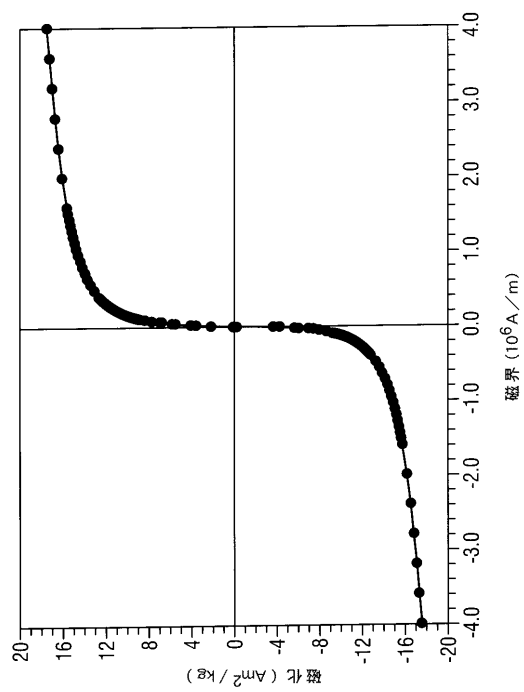
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ハイコ ゴットフリート
ドイツ連邦共和国 シェーネック クルト - シューマッハー - シュトラーセ 1
- (72)発明者 クリスティアン ヤンツェン
ドイツ連邦共和国 デュイスブルク ヘルマンシュトラーセ 14
- (72)発明者 マルクス プリデール
ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェンブルク トルスビーヴェーゲン 25
- (72)発明者 パウル ロート
ドイツ連邦共和国 ケンペン テュンブヴェーク 17
- (72)発明者 ベルトルトトラゲーザー
ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト アム トリープ 28
- (72)発明者 ゲイド ツィンマーマン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ノルトシュトラーセ 2

審査官 竹井 文雄

- (56)参考文献 特開2000-348923(JP, A)
特開平09-071423(JP, A)
特開平08-253321(JP, A)
特開2000-256388(JP, A)
特開平09-019292(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01F1/12-1/38