

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109518.9

C01B 13/28 (2006.01)
C01G 23/07 (2006.01)
C01B 13/30 (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100377993C

[22] 申请日 2003.12.1

[21] 申请号 200380109518.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] US [31] 10/313,506

[86] 国际申请 PCT/CA2003/001881 2003.12.1

[87] 国际公布 WO2004/052778 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.4

[73] 专利权人 泰克纳等离子系统公司

地址 加拿大魁北克

[72] 发明人 马厄·I·博洛斯

杰齐·W·朱里威茨

克里斯廷·A·A·M·内西姆

[56] 参考文献

WO02/086179A2 2002.10.31

CN1245144A 2000.2.23

US3449072A 1969.6.10

审查员 李 杰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

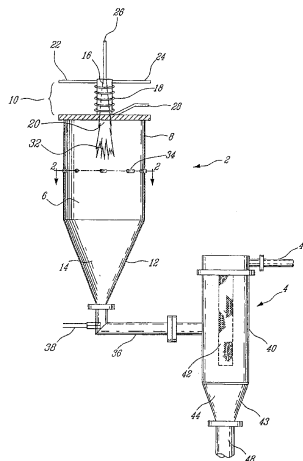
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 12 页

[54] 发明名称

金属氧化物纳米粉末的等离子体合成及其装置

[57] 摘要

本发明提供了一种用于从金属化合物蒸气合成金属氧化物纳米粉末的方法和装置。尤其是公开了一种从 $TiCl_4$ 合成 TiO_2 纳米粉末的方法和装置。金属化合物蒸气与氧化气体在电感应的 RF 频率等离子体中反应，由此形成金属氧化物蒸气。采用强湍流的气体骤冷区快速冷却金属氧化物蒸气，该骤冷区快速中止颗粒生长过程，与已知方法相比，生成了尺寸大大减小的金属氧化物颗粒。金属化合物蒸气还可与掺杂剂反应，生成掺杂的金属氧化物纳米粉末。此外，公开了一种用于在管道内合成涂覆的金属氧化物的方法和装置，其中，金属氧化物颗粒在强湍流气体骤冷区被冷却后，用表面试剂进行涂覆。



1. 一种从金属化合物蒸气合成金属氧化物纳米粉末的方法, 包括:
通过使工作气体通过高频电磁场产生感应等离子体射流;

引入所述金属化合物蒸气和所述感应等离子体射流通过反应器的第一轴端; 所述等离子体射流导致金属化合物蒸气达到反应温度, 并与所述工作气体反应, 生成纳米尺寸的金屬氧化物颗粒;

在位于第一轴端下游的所述反应器的高强度湍流骤冷区中快速冷却纳米尺寸的金屬氧化物颗粒, 所述骤冷区导致至少 20~30% 的湍流, 由此停止所述纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的生长过程, 生成金屬氧化物纳米粉末;
和

收集所述骤冷区下游的所述金屬氧化物纳米粉末;

其中, a)和 b)的组合容许控制所述金屬氧化物的粒径: a)使金属化合物蒸气与所述感应等离子体反应; 感应等离子体允许足够大的体积放电和在所述反应器中足够长的停留时间, 和 b)所述的在导致至少 20-30% 的湍流的高强度湍流骤冷区中快速冷却所述生成的纳米尺寸的颗粒。

2. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述纳米尺寸的金屬氧化物颗粒以 10^6 °C/s 范围的冷却速率进行快速冷却。

3. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述反应温度在 $1500^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 范围内, 快速冷却后所述纳米尺寸的金屬氧化物的温度在 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内。

4. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述高频电磁场是高射频场。

5. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述高频电磁场是向感应线圈施加用于自身维持感应等离子体放电的最低功率级而产生的; 所述最低功率级由所述工作气体、压力和所述高频电磁场的频率所决定。

6. 权利要求 5 的方法, 所述最低功率级至少为 30 kW。

7. 权利要求 5 的方法, 所述高频为 3 MHz。

8. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述骤冷区是通过向所述感应等离子体射流注入压缩骤冷气体的强气流而形成的。

9. 权利要求 8 的方法, 其中, 所述压缩骤冷气体的气流以 100 米/秒以上的速度注入。

10. 权利要求 8 的方法, 其中, 所述压缩骤冷气体选自空气、氧气和

氮气。

11. 权利要求 8 的方法，其中，所述骤冷气体沿着相对于所述感应等离子体射流既具有径向分量又具有切向分量的方向引入等离子体中，由此形成骤冷气体的湍流。

12. 权利要求 1 的方法，其中，选择所述工作气体，使得当其遭受所述高频电磁场时离子化，并且在所述金属氧化物化合物存在时保持惰性。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述工作气体是易于离子化的工作气体。

14. 权利要求 1 的方法，其中，所述金属化合物蒸气沿轴向引入通过所述反应器的所述第一轴端。

15. 权利要求 1 的方法，其中，在将所述金属化合物蒸气和所述感应等离子体射流引入通过反应器的第一轴端之前，所述金属化合物蒸气与所述感应射流等离子体在混合室中混合。

16. 权利要求 15 的方法，进一步包括，在将金属化合物蒸气引入所述感应等离子体射流之前，将掺杂剂与金属化合物蒸气混合；

其中，该金属化合物和所述掺杂剂在所述反应温度下同时与所述工作气体反应，由此使所述生成的纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的特性改性。

17. 权利要求 16 的方法，其中，所述生成的纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的特性选自整体特性、表面特性以及整体特性和表面特性两者。

18. 权利要求 16 的方法，其中，所述掺杂剂选自四氯化硅和氯化锌。

19. 权利要求 15 的方法，进一步包括，在金属化合物蒸气与所述工作气体反应之后，将掺杂剂引入所述反应器中；

其中，所述掺杂剂在所述反应温度下与所述工作气体反应，由此使所述生成的纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的特性改性。

20. 权利要求 19 的方法，其中，所述生成的纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的特性选自整体特性、表面特性以及整体特性和表面特性两者。

21. 权利要求 19 的方法，其中，所述掺杂剂选自四氯化硅和氯化锌。

22. 权利要求 1 的方法，其中，所述工作气体和该化合物蒸气之间在反应温度下发生的反应是氧化。

23. 权利要求 1 的方法，进一步包括，在收集所述金属氧化物纳米粉末之前，用掺杂剂涂覆所述金属氧化物纳米粉末。

24. 权利要求 23 的方法，其中，所述掺杂剂选自甲基丙烯酸甲酯、

TeflonTM单体、二乙基锌、含氯-氟烃和金属蒸气。

25. 权利要求1的方法，其中，所述反应器中的压力在400~500托的范围内。

26. 一种从TiCl₄蒸气合成TiO₂纳米粉末的方法，包括：

通过使工作气体通过高频电磁场产生感应等离子体射流；

引入所述TiCl₄蒸气和所述感应等离子体射流通过反应器的第一轴端；所述等离子体射流导致TiCl₄蒸气达到反应温度，并与所述工作气体反应，生成纳米尺寸的TiO₂颗粒；

在位于第一轴端下游的所述反应器的高强度湍流骤冷区中快速冷却纳米尺寸的TiO₂颗粒，所述骤冷区导致至少20-30%的湍流，由此停止所述纳米尺寸的TiO₂颗粒的生长过程，生成TiO₂纳米粉末；和

收集所述骤冷区下游的所述TiO₂纳米粉末；

由此，所述生成的TiO₂纳米粉末主要是其锐钛矿相。

27. 权利要求26的方法，其中，所述工作气体选自氦气、氩气、一氧化碳、氧气、空气及其混合物。

28. 权利要求26的方法，进一步包括，在收集所述TiO₂纳米粉末之前，用掺杂剂涂覆所述TiO₂纳米粉末。

29. 权利要求28的方法，其中，所述掺杂剂选自甲基丙烯酸甲酯、TeflonTM单体、二乙基锌、含氯-氟烃和金属蒸气。

30. 权利要求26的方法，其中，所述反应温度在1500℃~3000℃范围内，取决于TiCl₄蒸气进料速率和感应等离子体射流功率；冷却后纳米尺寸的TiO₂颗粒的温度在100℃~500℃范围内。

金属氧化物纳米粉末的等离子体合成及其装置

技术领域

本发明涉及一种用于合成含金属的粉末的方法和装置。尤其是但非排他性地，本发明涉及通过感应等离子体，使汽相四氯化钛氧化，然后快速冷却，合成二氧化钛的纳米尺寸的颗粒。

技术背景

有助于涂料光散射性质的颜料通常已知为白色或盖底颜料。它们通过由于它们相对高的折射率，散射所有波长的光而起作用，因此肉眼看来它们是白色的。最广泛使用的白色颜料是二氧化钛 (TiO_2)，是以三种形态或晶体结构，金红石型、锐钛矿型或板钛矿型存在的多晶型的物质。但只有锐钛矿型和金红石型具有技术或商业意义。

通过高折射率和合理生产成本的组合，对基于二氧化钛的颜料具有很高的需求。此外，基于二氧化钛的颜料不会遭受与早期的白色颜料如碳酸铅一样的环境顾虑，该早期白色颜料具有较强的毒性，与水接触时易于释放到环境中。

锐钛矿相的二氧化钛具有较低的折射率，并且通常比金红石型耐久性差，这使得其作为涂覆颜料需求较低。但是从以下可看出，低的折射率和低的耐久性在某些用途中都是非常需要的。

尽管二氧化钛最重要的用途是作为颜料，但该物质实际上是无色的。为了显示其特殊的性能，必须首先将二氧化钛加工成一定的粒径。例如用于颜料时，粒径为可见光波长的一半，或大约为 0.3 微米。

除了其作为颜料的优异性能外，二氧化钛还具有介电性质、高紫外线吸收性和高的稳定性，这使得二氧化钛可用于特殊应用中，例如电瓷、玻璃和作为绝缘体。

二氧化钛颜料可用于人造纤维中，例如聚酯、粘胶和人造丝等几个例子。由于人造纤维具有不合需要的光泽和半透明外观，为使纤维变亮或降低纤维的光泽，在纺丝过程中引入颜料。对于这种应用，锐钛矿相是有利

的，因为它比金红石型具有更中性的白色色调和磨损作用较低。后一特性非常重要，因为纺织纤维的过程是非常敏感的，在纤维中加入金红石型二氧化钛会不利的影响该过程。另一方面，锐钛矿型是通过紫外线辐射活化的光催化剂，导致人造纤维曝露在阳光中时快速降解。

二氧化钛也可用于增加塑料的不透明性和亮度。不透明性和高亮度有助于遮盖多种塑料差的天然颜色。此外，一些等级的二氧化钛吸收可加速塑料老化的紫外线。

另外，在造纸过程中将二氧化钛作为填料加入纸浆中，以提高亮度和不透明性。例如可以用于制造高度不透明的轻量度的纸。在这种应用中，可使用锐钛矿相的二氧化钛。

为了生产二氧化钛，需要钛源。尽管钛在地壳发现的元素的储量中位列第九，但从未发现过纯态的钛。相反的，其在矿物钛铁矿(FeTiO_3)、金红石(TiO_2)或榍石($\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$)中以氧化物形式存在。

二氧化钛颜料的生产是两步法的过程。第一步是提纯矿石，基本上是一个精炼步骤。可以通过使用硫酸作为释出剂的硫酸盐法或使用氯作为释出剂的氯化法来完成。

在硫酸盐法中，含钛矿石溶解在硫酸中，产生钛、铁和其他金属硫酸盐的溶液。通过包括化学还原、净化、沉淀、洗涤和煅烧的一系列步骤，制得颜料尺寸的 TiO_2 。

或者，氯化法包括高温、无水汽相反应。钛矿石与氯气在还原条件下反应得到四氯化钛(TiCl_4)和随后即除去的金属氯化物杂质。然后将高度纯化的 TiCl_4 在高温下氧化成中间体 TiO_2 。氯化物法中的氧化步骤允许控制粒径分布和晶体类型，使得制备高质量的颜料级 TiO_2 成为可能。

氯化物法比硫酸盐法固有地清洁，在废弃物处理设施方面只需要生产商较小的投资。此外，用氯化法生产的二氧化钛通常有更高的纯度，更耐久，粒径分布更窄，后者可以改善亮度、光泽和不透明性。

如上所述，氯化法包括高温无水汽相反应，其中，使液体四氯化钛汽化并过热，之后与热氧气反应以制备二氧化钛。过热和随后的反应相均可以通过耐火过程进行，其中，反应物通过耐火的热交换器加热并化合。或者，可提纯一氧化碳，然后与四氯化钛和氧化剂混合，然后使混合物进行受控燃烧。最后，四氯化钛以及氧化剂可在热的等离子体火焰中汽化。这

个最后的方法已证明是最有效的。

产生等离子体有很多可行的技术途径。例如，可通过在一对电极之间通过工作气体，由此电弧放电使通过其间的气体离子化来产生等离子体。该方法的缺点是电极势必会污染工作气体，或者通过电极和工作气体之间的痕量化学反应，或者通过电极的降解。当工作气体是惰性、还原性或氧化性气体时，该缺点尤其明显。

Detering等在1999年8月10日公开的题为“Fast Quench Reactor Method”的美国专利 5935293 中描述了一种在电极产生的等离子体反应器中生产超细固体颗粒的方法。装配反应器，使得在反应器中引入的金属卤化物反应物流在达到预定的反应温度后膨胀，由此使其快速冷却。膨胀由经过骤冷区的流引起，其中该流达到超音速。骤冷区用来防止逆反应并促使反应完成。

Detering方法的主要缺点除了上述的污染问题外还在于，该方法不适用于反应物稀释足够高，用来产生纳米粉末，以及避免粉末附聚。实际上，已知由电极产生的等离子体是相对高能的，并在反应器中产生非均匀的温度。这两个条件妨碍了反应物的重要稀释的应用，并造成难以控制粒径分布。应当注意，Detering方法用于合成 TiO_2 时没有促进其锐钛矿型的产生。

在其他的已知方法中，工作气体可以通过高频的静电场。根据其他的已知方法，工作气体可穿过高频的感应线圈，由此电磁场使得经过线圈内的气体离子化。应当注意，感应等离子体炬的特征在于，体积放电大于直流等离子体源，和更长的停留时间。实际上，为了可比较的额定功率，与用电极产生的等离子体反应器 20-30 标准升/分钟的等离子体气体相比，感应等离子体炬将用 100 标准升以上/分钟的等离子体气体进行操作。

通过四氯化钛在由工作气体通过高频感应线圈形成的等离子体火焰中氧化以合成颜料级的二氧化钛，在本领域中是众所周知的，已经应用于工业上一段时间，用来商业生产用于涂料工业的此种粉末。

传统上，在此情况下获得的产品由 0.2~2.0 微米或更大粒径的相对大的不透明颗粒构成。此种粉末用作生产宽范围的涂料和表面改性涂料的原材料。

一直有兴趣获得纳米范围内的更细的粉末，用于包括防紫外线的多种类的其他应用和防晒工业以及先进的催化剂开发中。然而，开发一种生产

大量的二氧化钛纳米粉末的方法已证明难以实现。主要的障碍在于大幅降低粉末粒径分布并控制其化学和表面特性的方法。

发明内容

本发明通过提供一种生产金属氧化物纳米粉末的改进方法，克服上述局限。

更具体的说，根据本发明的第一方面，提供了一种由金属化合物蒸气合成金属氧化物纳米粉末的方法。该方法包括以下步骤：使金属化合物蒸气达到反应温度，在反应温度下使金属化合物蒸气与氧化气体反应以生成金属氧化物蒸气，产生强湍流气体骤冷区，以及通过在骤冷区中冷却金属氧化物蒸气以生成金属氧化物纳米粉末。

因此，本发明方法能够生产具有可控粒径分布和表面活性的金属氧化物纳米粉末。

根据本发明还提供一种从金属化合物蒸气合成金属氧化物纳米粉末的方法，该方法包括：

使工作气体通过高频电磁场而产生感应等离子体流；

通过反应器的第一轴端引入金属化合物蒸气和感应等离子体流；等离子体射流导致金属化合物蒸气达到反应温度，并与工作气体反应，生成纳米尺寸的金屬氧化物颗粒；

在位于第一轴端下游的所述反应器骤冷区内使纳米尺寸的金屬氧化物颗粒快速冷却，由此停止纳米尺寸的金屬氧化物颗粒的生长过程，生成金属氧化物纳米粉末；和

从骤冷区下游收集金属氧化物纳米粉末；

由此，a) 使金属氧化物化合物与感应等离子体反应；感应等离子体在反应器内允许足够大的体积放电和足够长的停留时间，和 b) 快速冷却在骤冷区中生成的纳米尺寸的颗粒的组合，能够控制金属氧化物的粒径。

根据另一实施方式，所述骤冷区是通过向所述感应等离子体射流注入压缩骤冷气体的强气流而形成的。优选，所述压缩骤冷气体的气流以 100 米/秒以上的速度注入。

此外，根据另一实施方式，在将金属氧化物注入等离子体之前，将掺杂剂与所述金属氧化物混合。

根据又一实施方式，金属氯化物蒸气与工作气体反应的步骤可进一步包括，在金属氯化物蒸气与氧化气体反应后，将掺杂剂注入等离子体。

根据又一实施方式，可用掺杂剂涂覆金属氧化物纳米粉末。

根据本发明的第二方面，提供一种用于由金属化合物蒸气合成金属氧化物纳米粉末的装置。该装置包括以下部件：

反应室，包括垂直放置的通常管状的室部分和安装在垂直放置的通常管状的室部分下端的锥形室部分，该锥形室部分用于收集体合成的金属氧化物纳米粉末；

感应等离子体组件，包括安装在垂直放置的通常管状的室部分上端的反应物混合室，以便与反应室流体相通；感应等离子体组件进一步包括围绕反应物混合室的感应线圈，用来在反应物混合室中产生高频磁场，用于接收第一工作气体的第一入口，和用于接收金属化合物蒸气的第二入口；第一和第二入口连接到通常管状的反应物混合室上；和

多个基本共面的骤冷气体的喷嘴，连接到垂直放置的通常管状的室部分上端之下的周围，用于在反应室中形成骤冷区；

由此，在操作中，将工作气体通过反应物混合室中的高频电磁场，形成感应等离子体流；将感应等离子体流和金属化合物蒸气引入反应室；等离子体流导致金属化合物蒸气达到反应温度，并与工作气体反应，生成纳米尺寸的金属氧化物颗粒；纳米尺寸的金属氧化物颗粒在反应器的骤冷区中快速冷却，由此停止了纳米尺寸的金属氧化物颗粒的生长过程，生成金属氧化物纳米粉末。

本发明前述的和其他的目的、优点和特征，通过阅读以下对说明性实施方式非限定性的描述后将变得更为清楚，该实施方式仅通过参照附图的实施例给出。

附图说明

附图中：

图 1 是用于生产金属氧化物纳米粉末的本发明装置的示意性正视图；

图 2 是用于生产金属氧化物纳米粉末的本发明装置沿着图 1 的线 2-2 的横截面视图；

图 3 是表示在掺杂的和未处理过的 TiO_2 纳米粉末存在下，苯酚在水中

的光催化降解图；

图 4 是表示骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中湍流的流线图；

图 5 是表示骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中湍流的流线图；

图 6 是表示骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中温度等高线的图；

图 7 是表示骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中速度等高线的图；

图 8 是表示骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中温度等高线的图；

图 9 是表示骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中速度等高线的图；

图 10 是表示骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中湍流强度等高线的图；

图 11 是表示骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中湍流强度等高线的图；

图 12 是表示沿着骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中心线的湍流强度纵向分布的图；

图 13 是表示沿着骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中心线的冷却速率纵向分布的图；

图 14 是表示沿着骤冷区中气体流速为 225 slpm 的图 1 反应器中心线的轴向温度分布的图；

图 15 是表示沿着骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中心线的湍流强度纵向分布的图；

图 16 是表示沿着骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中心线的冷却速率纵向分布的图；和

图 17 是表示沿着骤冷区中气体流速为 375 slpm 的图 1 反应器中心线的轴向温度分布的图。

具体实施方式

根据本发明一说明性实施方式，采用感应等离子体将四氯化钛加热到反应温度，使所得的四氯化钛蒸气与氧化气体反应以形成二氧化钛蒸气，并快速冷却二氧化钛蒸气，以促进细小气溶胶的均匀成核，并停止所得颗粒的生长过程，从而制得二氧化钛纳米粉末。

现在参照附图，图1说明反应器2和过滤器单元4。反应器2包括密封反应室6，其含有用感应等离子体流组件10在上端封闭的垂直放置的通常管状的室部分8。密封反应室6还含有锥形室部分12，其整体安装在垂直放置的通常管状部分8的下端。该锥形室部分12规定了用于接收二氧化钛纳米粉末或者任何其他所得的金属氧化物纳米粉末的区域14。反应室6中的压力通常是均匀的，并在约400~500托的范围内。

等离子体流组件10包括通常管状的反应物混合室16和与混合室16共轴且围绕其四周的感应线圈18。当然，反应物混合室16与密封反应室6流体相通。通过将气体（本领域称为工作气体）穿过高频电磁场如射频场，由等离子体流组件10产生用来加热四氯化钛的等离子体20。该电磁场应具有足够高的功率级，以通过感应使气体离子化，由此产生并维持等离子体。工作气体可以是通过高频电磁场能够离子化的任意气体，并且在四氯化钛或所用的任何其他反应物存在时保持惰性。适宜的工作气体的实例包括氦气、氩气、一氧化碳、氧气和空气或其混合物。通过对感应线圈18提供高频电流，反应物混合室16中的气体混合物离子化，产生等离子体。

在说明性实施方式中，工作气体是由氧气和氩气的混合物形成的(氧气还作为氧化剂)。氧气通过第一入口22并且氩气通过第二入口24引入反应物混合室16中。对感应线圈18施加高频电流；该电流具有足够高的功率级，足以使氧气/氩气混合物离子化，产生等离子体20。施加于感应线圈18的用于自身维持感应等离子体放电所必需的最低功率级由气体、压力和磁场频率所决定。通过降低压力或通过添加离子化混合物，可以降低用于维持感应等离子体排量所必需的最低功率。取决于操作的规模，功率可从20~30 kW一直变化到最多几百千瓦。尽管证实在低至200 kHz和高至26.7 MHz的典型频率下，也能进行成功的操作，但对感应线圈18提供的电流频率可以为3 MHz的数量级。对本领域普通技术人员来说，可使用200 kHz~26.7 MHz范围以外的频率是显然的。在说明性实施方式中，对感应线圈18施加3MHz的正弦30kW电流，以使反应物混合室16中的氧气/氩气混合物

离子化，产生感应等离子体 20。

通过第三入口 26 将四氯化钛轴向引入反应物混合室 16 中。在可选的说明性实施方式中，通过第四入口 28 将四氯化钛在反应物混合室 16 下面直接径向引入等离子体 20 中。在第二种可选的说明性实施方式中，使用从第三入口 26 轴向引入四氯化钛与从第四入口 28 径向引入四氯化钛的组合。

此外，掺杂剂可与氧化气体反应，以使制得的纳米粉末的整体和/或表面性质改性。在第一种可选的说明性实施方式中，在用等离子体 20 使四氯化钛达到反应温度前，将掺杂剂与四氯化钛混合。使混合物达到反应温度，导致四氯化钛和掺杂剂同时进行氧化，因此使得形成的二氧化钛的整体性质、表面性质、或者两者都改性。

在第二种可选的说明性实施方式中，在四氯化钛与氧化气体反应以及形成二氧化钛后，将掺杂剂注入等离子体 20 中。与以上描述的第一种可选的说明性实施方式类似，提供的掺杂剂在反应温度下汽化，掺杂剂与氧化气体反应，使得二氧化钛的整体性质、表面性质、或者两者都改性。

在该阶段引入过程中的掺杂剂可包括，挥发性金属化合物，例如四氯化硅和氯化锌。

应当注意，一旦产生等离子体 20，则可只通过四氯化钛流维持。实际上，等离子体 20 可单独由四氯化钛流而引发并产生。此外，通过将可以容易离子化的工作气体如氩气与四氯化钛混合，大大简化了等离子体的点燃。

当四氯化钛与等离子体 20 接触时，其汽化，几乎立即进行氧化反应，形成二氧化钛和游离氯。估计反应在 $1500^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下进行，尽管对于本领域普通技术人员来说，取决于等离子体负荷和感应线圈 18 的输入功率，还可采用更低或更高的温度是显然的。

该方法包括高强度的湍流骤冷技术，其被开发用于使得反应产物超快速冷却，阻止颗粒的生长过程，这一过程通常与通常蒸气冷凝形成气溶胶颗粒有关。快速骤冷技术有助于产生纳米粉末和在该粉末中锐钛矿相的优势(实验结果表明超过 80%)。骤冷技术的目的在于使二氧化钛蒸气的温度从 $1500^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 之间的反应温度降到 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的温度。使用根据说明性实施方式的装置进行的实验测试产生的冷却温度约为 120°C 。

除图 1 之外，现参照图 2，通过向等离子体放电 32 注入强湍流的压缩骤冷气体，形成了强的湍流气体骤冷区 30。通过在具有径向和切向部分的

各个方向定向的共面的、细的骤冷气体的喷嘴如 34，在相同的径向/切方向上产生各自的骤冷气体的高速射流。

在湍流流动中，如本领域技术人员所熟知的，湍流级是根据流动的湍流强度而测定，该湍流强度定义为波动的流体速度的均方根(rms)与时间平均流体速度的比值。在层流中，湍流强度为零，因为局部流体速度是稳定的，不随时间而改变。在湍流中，湍流强度取决于流动的本性。例如，在湍流管流中，湍流强度是自由射流和受限射流时的 5~7%，在湍流剪切流中，湍流强度可以为 10~20%或更高。在本发明中，术语“强湍流流动”是指骤冷区中具有湍流强度为 10~20%或更高的内射流和剪切流。

更好如图 2 所示，喷嘴 34 围绕反应器 2 四周彼此等距离分布。这导致产物蒸气的快速冷却以及颗粒生长过程的立即停止。已发现，将至少 20~30%的湍流引入骤冷区中，促进骤冷气体与反应产物快速混合，并使反应产物以高达 10^6 °C/s 的速率冷却，该速率是充分迅速的以中止它们的生长过程。

强湍流骤冷区 30 和使用感应等离子体的组合，能够实现大体积放电和反应物在等离子体区的长停留时间，主要用于通过该方法获得的对所制得的二氧化钛粉末的粒径分布和纳米平均颗粒直径的控制。

上述高强度湍流的骤冷技术通过使用一系列高速射流可对骤冷区 30 中的流型进行控制，该射流在与反应室 8 四周垂直的角度进行取向(参见图 2)，在骤冷级上朝着反应器的中心。在骤冷区 30 的中心这样产生的局部化收缩效应，与高强度湍流级和由于向流动中加入显著量的气体产生的相关的气溶胶稀释相结合，有助于控制所形成的纳米粉末的粒径分布，减少了粉末附聚的机会，甚至可控制所得的纳米粉末的晶体结构。

更具体的说，说明性实施方式中使用的骤冷技术由位于反应器 2 中等离子体放电 32 下面的环形空气通道构成。骤冷区 30 的位置取决于该处理的要求，可在等离子体放电 32 下游的几厘米至约 20 厘米之间变化。尽管在根据本发明的说明性实施方式中空气作为骤冷气体，但本领域技术人员应该清楚，骤冷气体的选择一定程度上取决于过程的化学性质，其他气体，例如纯氧气和氮气也可作为骤冷气体。

骤冷气体注入反应器 2 的速度为几百米/秒的量级至最高为音速。在说明性实施方式中，骤冷气体的注入速度为 260 米/秒。注入气体的速度和注入等离子射流的速度之间的差值越高，所得湍流就越强。如以下将说明，

冷却速率随湍流而增加。注入的骤冷气体在反应器 2 的反应室 6 中垂直放置的通常管状部分 8 的中心的骤冷气体的喷嘴 34 的水平处形成高强度的湍流流动区 30。该流动区 30 的形成导致反应产物的快速冷却和它们以纳米尺寸的气溶胶颗粒形式的冷凝。反应产物的快速冷却也有利于锐钛矿型 TiO_2 纳米粉末的生成，其是高温时形成的主体相。

骤冷气体的喷嘴 34 的方向可在这些喷嘴 34 所在平面上进行调节，以控制骤冷区 30 中心处湍流的性质，它又能影响所得纳米粉末的性质。

设置在反应器 2 和过滤单元 4 之间的导管 36 附着在反应器 2 的反应室 6 中锥形部分 12 较低、较小直径的一端，用于传输冷却的纳米粉末至过滤单元 4 中过滤。第五入口 38 位于导管 36 的壁上。适宜的掺杂剂可能通过第五入口 38 引入，来涂覆冷却的纳米粉末。通过涂覆粉末，粉末的特性得以改性，使其适合特定的应用。例如，如上所述，该方法生产具有高比例含量的锐钛矿型的 TiO_2 。向人造纤维中添加锐钛矿型，同暴露在紫外线辐射中结合，可以引起纤维的自降解(归因于存在紫外线辐射时锐钛矿型的催化行为)。在加入人造纤维之前，先用甲基丙烯酸甲酯聚合物涂覆粉末，可有效遏制自降解，从而延长纤维的寿命。

在涂覆过程中考虑的另一方面是待涂覆粉末的温度。通常 TiO_2 粉末在一个附加的且单独的、用于使粉末表面特性改性的涂覆过程之前会冷却一段时间。强的湍流气体骤冷技术提供的粉末的快速冷却，意味着粉末在骤冷之后可立即用一定范围的物质来涂覆，否则它们会被粉末的热量破坏或受到不利的影响。此外，对于很多涂层而言，必须精确控制冷却温度，尤其是对聚合物，假如聚合反应发生的话。实验已经表明，例如用甲基丙烯酸甲酯聚合物涂覆 TiO_2 粉末，可以在 120°C 温度下进行，通过使用强湍流气体骤冷技术可以轻易地达到并控制该温度。

通过骤冷区在冷却后对纳米粉末的涂覆，这里称为在管线内掺杂。尽管这里参考的是冷却的纳米粉末的涂覆，但本领域技术人员应该清楚，在管线内涂覆过程也可以用于粒径比纳米粉末粒径大的粉末。

取决于纳米粉末(或粉末，该情形下粒径大于纳米粉末的粉末被涂覆)的预期用途，可以考虑很多种表面涂覆剂。表面涂覆剂控制纳米粉末的表面特性。例如，如上所述，使用甲基丙烯酸甲酯作为表面涂覆剂，导致制得的锐钛矿型为主的 TiO_2 纳米粉末的催化特性显著降低。参照图 3，显示

了在用甲基丙烯酸甲酯掺杂的 TiO_2 纳米粉末(“掺杂的粉末”)与未处理过的粉末存在下, 在水中的标准浓度的苯酚光催化降解的对比。然而该方法并不限于某一种特定的表面涂覆剂。其他可能的表面涂覆剂是本领域技术人员已知的, 例如可包括特氟隆单体、二乙基锌、含氯-氟烃和金属蒸气。

过滤器单元 4 是由位于上端的、垂直放置的通常管状的部分 40 构成。锥形部分 43 安装在通常管状部分 40 的下端, 确定了用于接收过滤后的二氧化钛纳米粉末的区域 44。多孔的过滤介质 42, 例如能够捕获纳米粉末的 GoretexTM, 与通常管状的部分 40 中心同轴安装, 它的孔隙率使得纳米粉末不能通过, 从通过排出装置 46 排出的废气中除去。区域 44 接收的纳米粉末通过底部的垂直导管 48 收集。

现在参照图 4-17, 说明骤冷区 30 对颗粒冷却速率的影响。

进行实验和计算机模拟, 来模拟在以下条件下的反应器骤冷区 30 的流动、温度和浓度场:

- 等离子炬模型 PL-35, 具有 35 mm 内径的等离子体密封管; 等离子体射流进入反应器处的反应器直径为 260mm;

- 骤冷气体进入反应器 2 处和反应器入口之间的轴向距离为 160mm;

- 由 16 个等间距、放射状取向的孔构成的骤冷环几何结构, 每个孔的直径为 1.5 mm; 和

- 等离子体炬的操作条件:

- 壳层气体 = 125 slpm (O_2);
- 中心气体 = 30 slpm (Ar)
- 反应物气体 = 18.5 slpm (Ar);
- 骤冷气体流率 = 225 或 375 slpm (空气);
- 反应器压力 = 425 托;
- 振荡器频率 = 3 MHz; 和
- 等离子体功率 = 28.4 kW。

提供了两种骤冷气体流率 225 slpm (空气)和 375 slpm (空气)的结果。结果表明, 为了获得形成纳米尺寸的尺寸的粉末必需的高冷却速率, 引入高水平湍流的重要性。

这两个骤冷气体流率的每一个在反应器 2 中的流型分别表示在图 4 和

图 5 中。图 4 相应于流率为 225 slpm 的骤冷气体，而图 5 相应于流率为 375 slpm 的骤冷气体情况。因此可观察到骤冷气体流率对于气体再循环型式的显著影响。

图 6 和 7 分别表示骤冷气体流率 225slpm 的温度和速度场的相应数据，图 8 和 9 表示骤冷气体流率 375 slpm(空气)的相应数据。

图 10 和 11 表示这些条件下骤冷气体流率分别为 225 和 375 slpm 的湍流强度等高线。

图 12 和 15 表示骤冷气体流率分别为 225 和 375 slpm(空气)时，沿着反应器 2 的中心线的实际湍流强度曲线和相应的反应产物的冷却速率。这些图表明，骤冷区中的湍流强度水平高达 80%和 270%，明显高于已知反应器设置的任何湍流值。

图 13 和 16 表示按照说明性实施方式，用高强度的骤冷技术所得的反应产物冷却速率高达 $6 \times 10^6 \text{K/s}$ ，这在纳米粉末的形成中起到关键作用。这两个图还显示，骤冷区湍流的增加如何导致等离子体冷却速率的增加。比较图 14 和 17，这些图表示反应器 2 中骤冷气体流率分别为 225 和 375 slpm 的温度曲线，还可看到，骤冷区中湍流的增加对于冷却速率的正面影响。

应当注意，与已知的直流/超声骤冷方法有关的几克/分钟的生产能力相比，使用根据本发明的方法，30 kW 感应等离子体装置可获得数百克/分钟(100g/分钟以上)二氧化钛纳米粉末的生产能力。

通过实验，得到接近 150 g/分钟的 TiO_2 纳米粉末的产率，明显高于使用已知技术所得的产率。对于所得纳米粉末相应的 BET(Bruaner Emmett 和 Teller)比面积分析显示为 $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，相应的平均颗粒直径为 43.3 nm。对于所得粉末的 X-射线衍射(XRD)分析表明，该粉末是由 84% 重量的锐钛矿相构成的。

尽管通过参照由加热四氯化钛合成二氧化钛纳米粉末已经对本发明进行了描述，但本发明可用于制备其他金属氧化物的纳米粉末，例如氧化锌或氧化锆。

尽管以上通过说明性实施方式对本发明进行了描述，但在所附权利要求范围内，在不脱离本主题发明的精神和实质下，可对该实施方式进行任意改进。

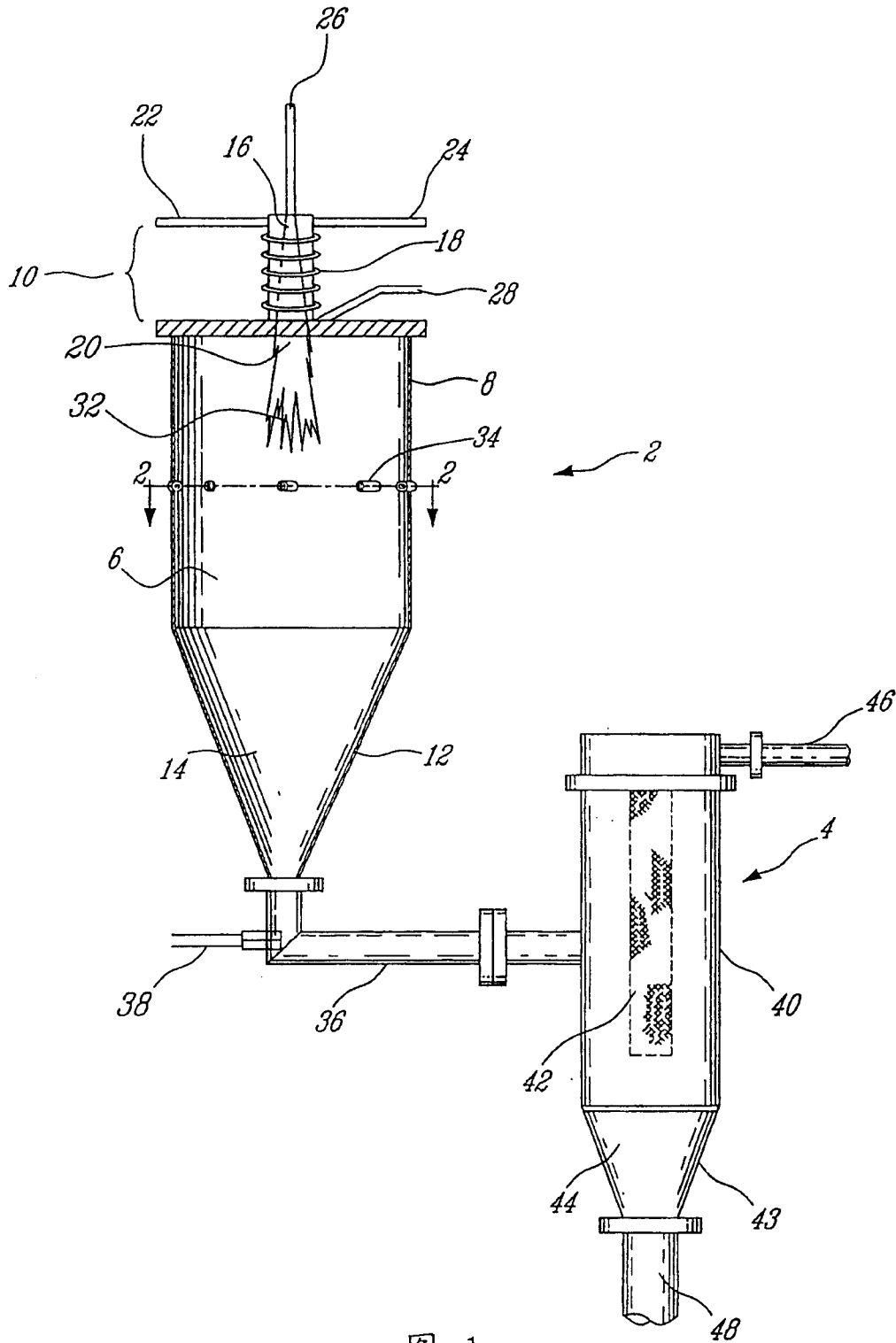


图 1

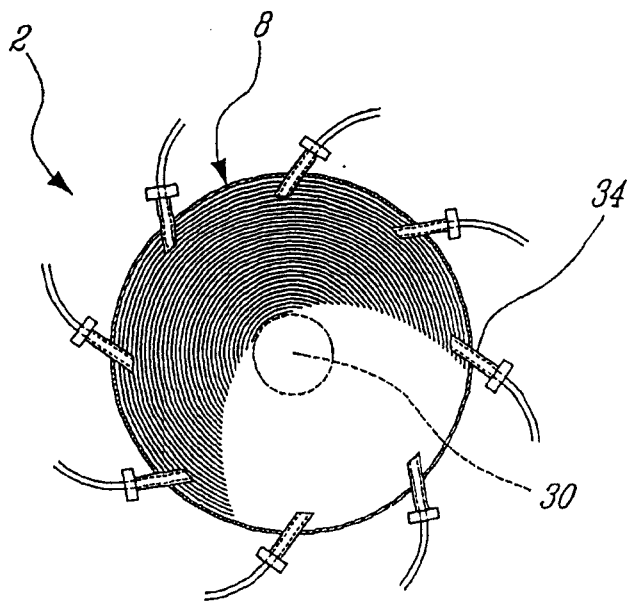


图 2

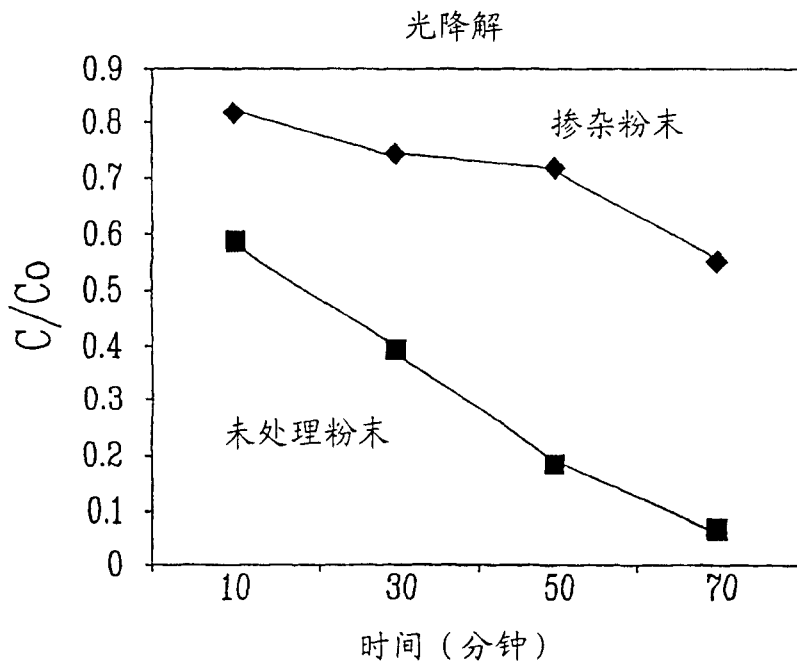
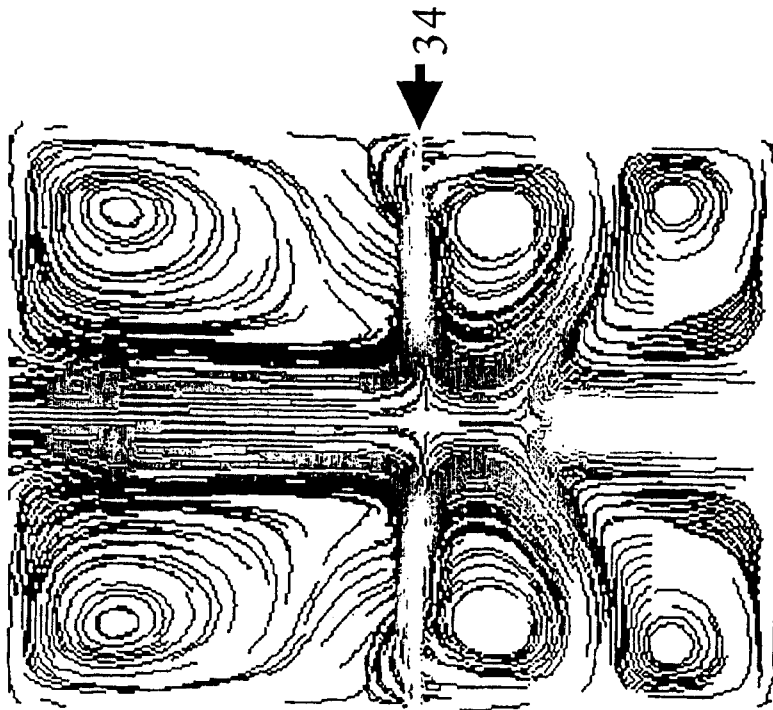
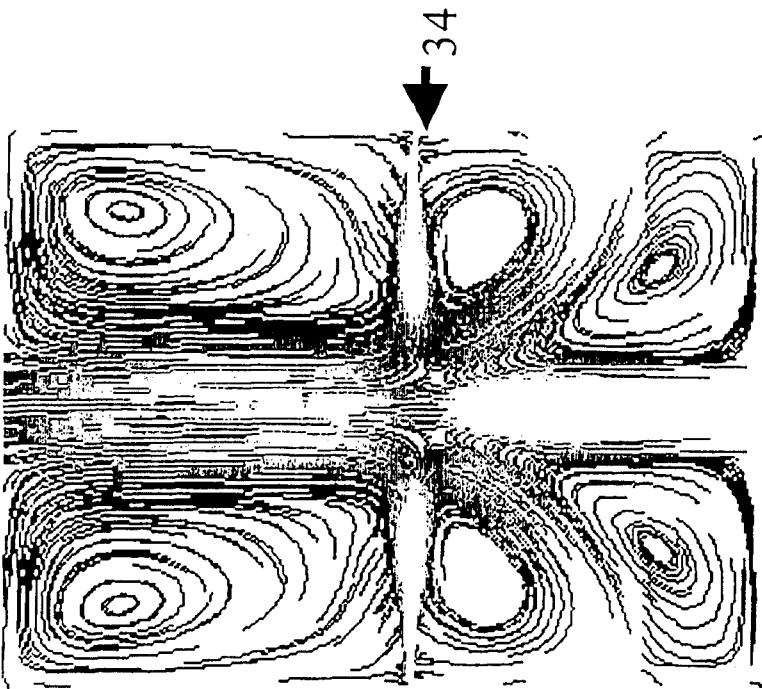


图 3



← 等离子体进入

图 5



← 等离子体进入

图 4

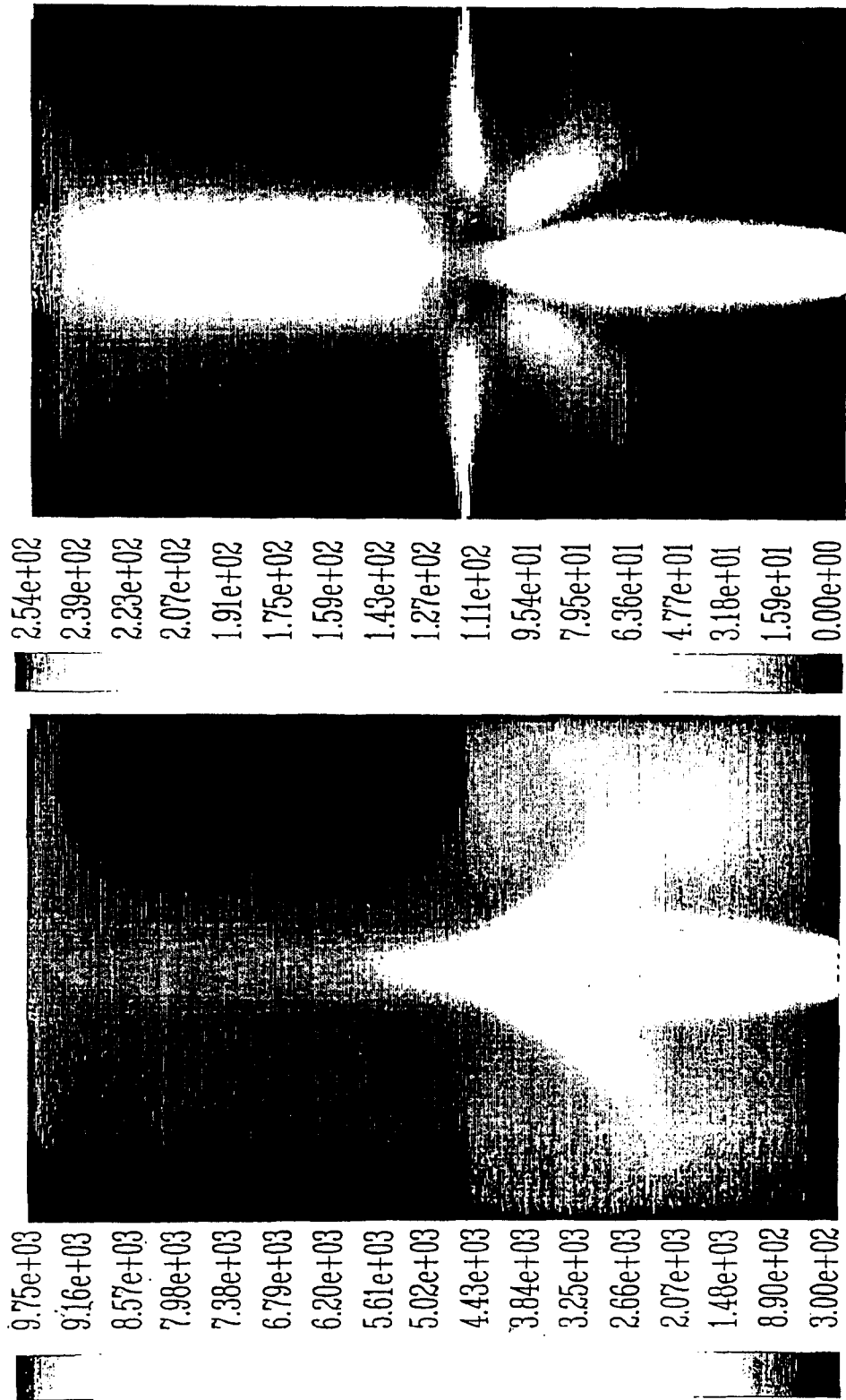


图 6

图 7

4.08e+02
 3.84e+02
 3.60e+02
 3.36e+02
 3.12e+02
 2.88e+02
 2.64e+02
 2.40e+02
 2.16e+02
 1.92e+02
 1.68e+02
 1.44e+02
 1.20e+02
 9.60e+01
 7.20e+01
 4.80e+01
 2.40e+01
 0.00e+00

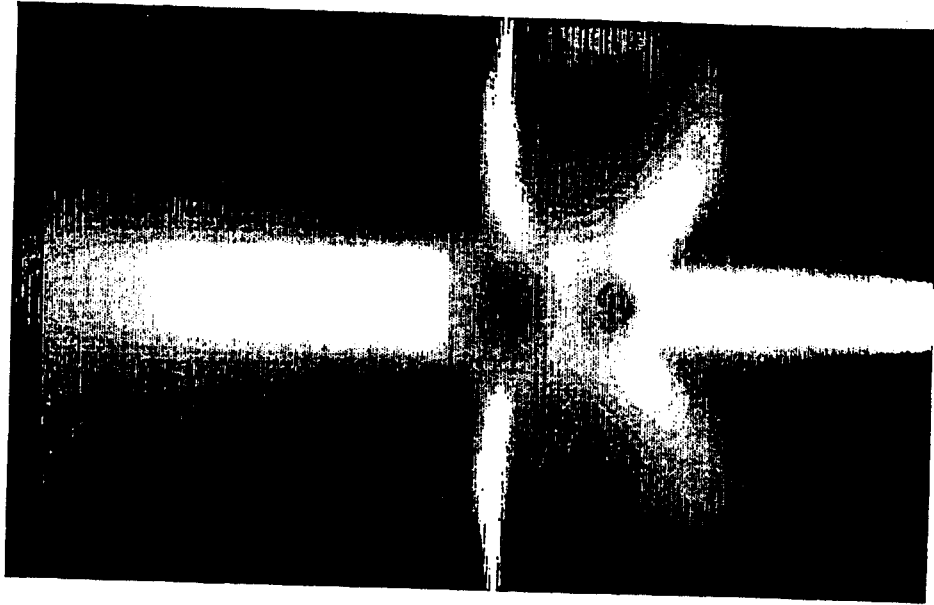


图 9

9.50e+03
 8.95e+03
 8.42e+03
 7.88e+03
 7.34e+03
 6.79e+03
 6.25e+03
 5.71e+03
 5.17e+03
 4.63e+03
 4.09e+03
 3.55e+03
 3.01e+03
 2.46e+03
 1.92e+03
 1.38e+03
 8.41e+02
 3.00e+02

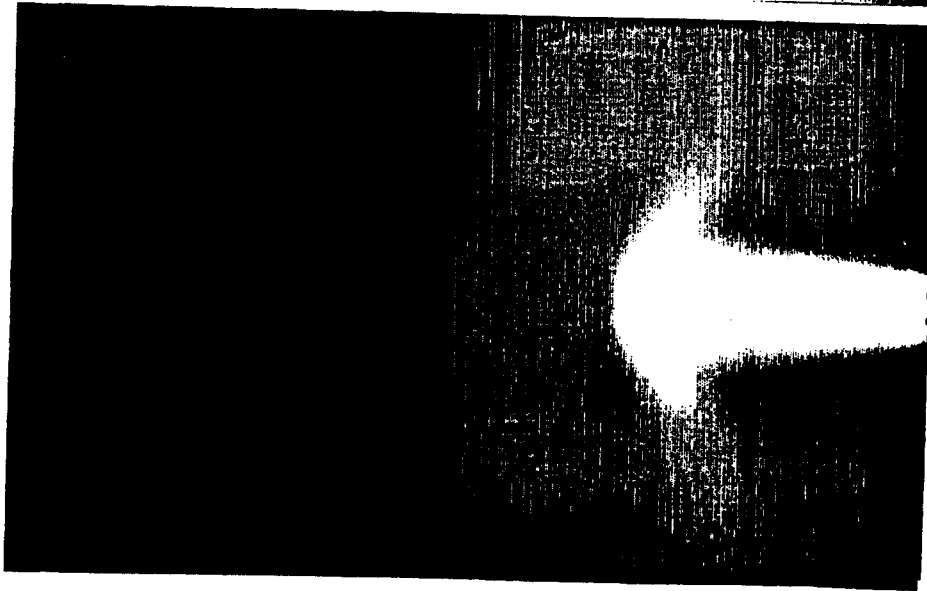


图 8

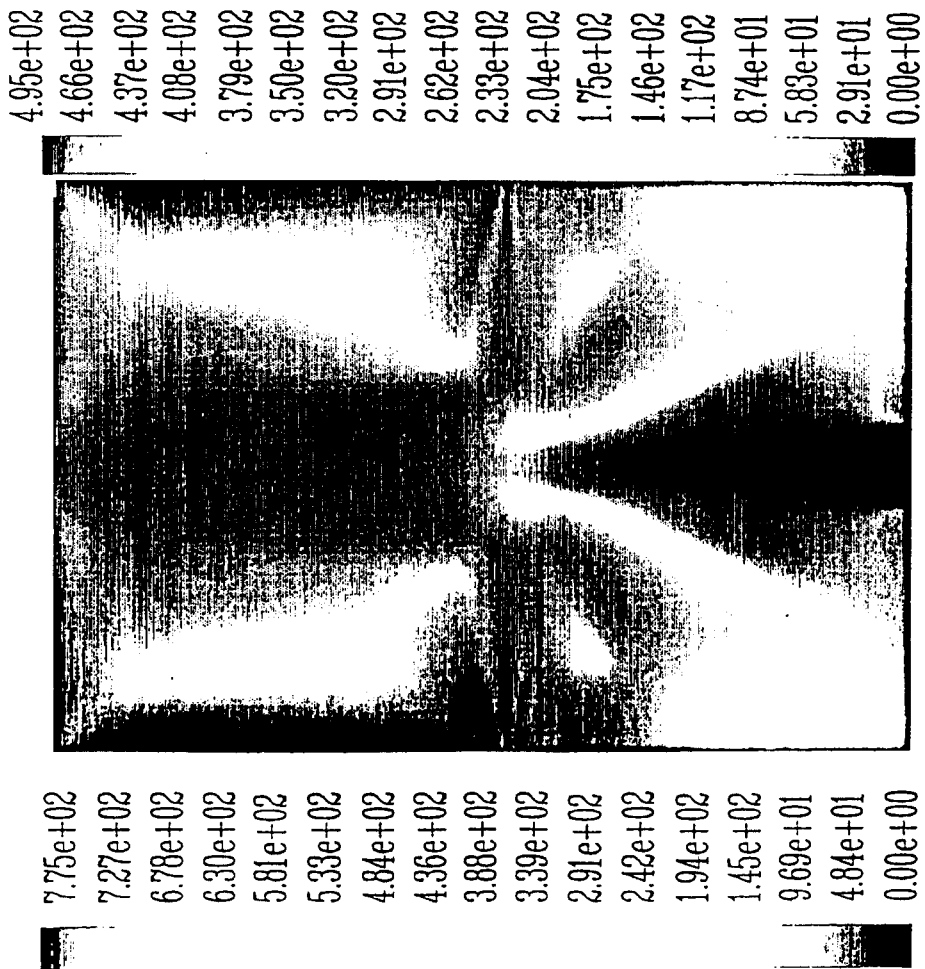


图 10

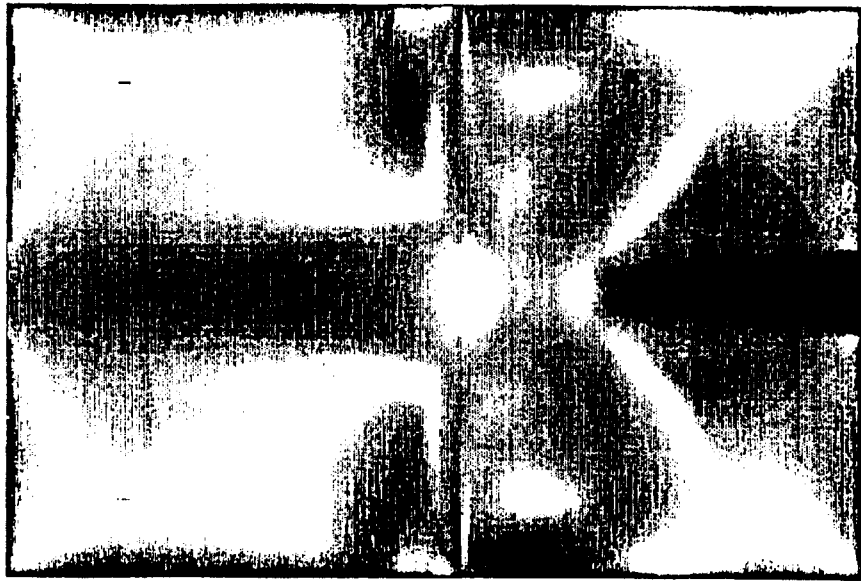


图 11

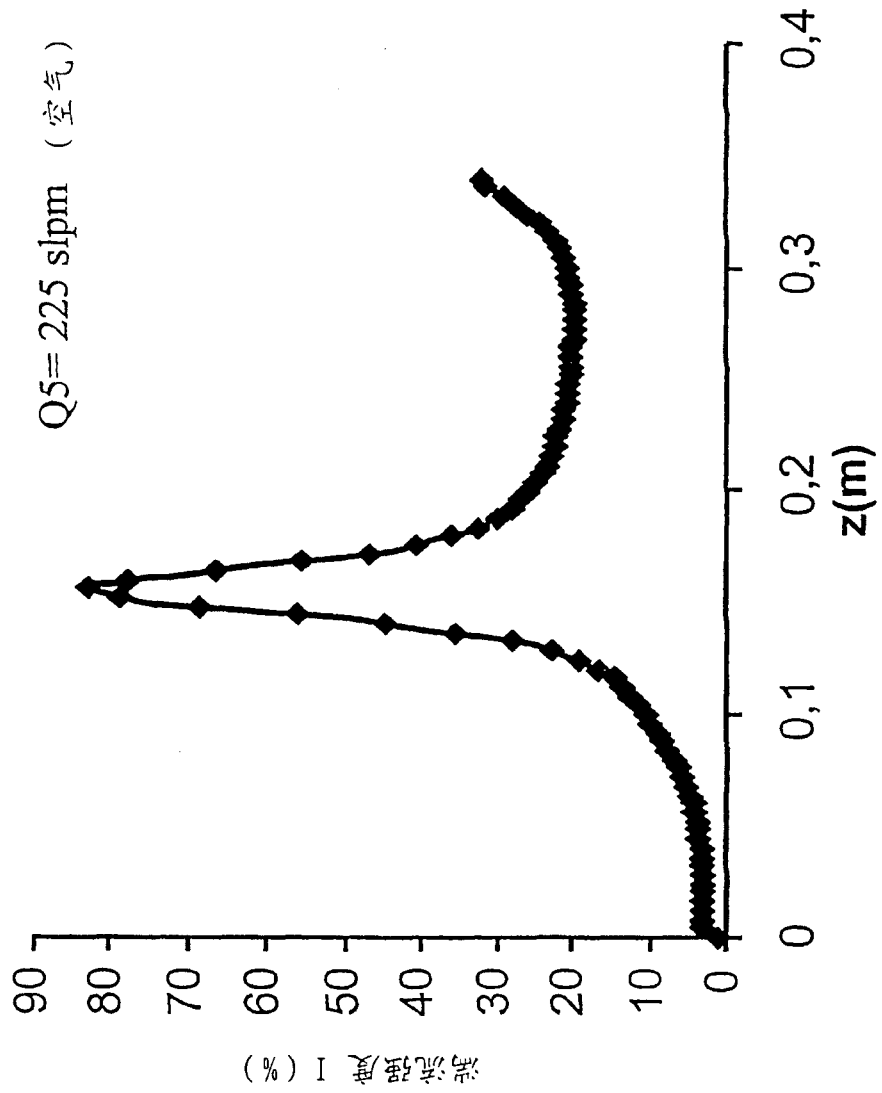


图 12

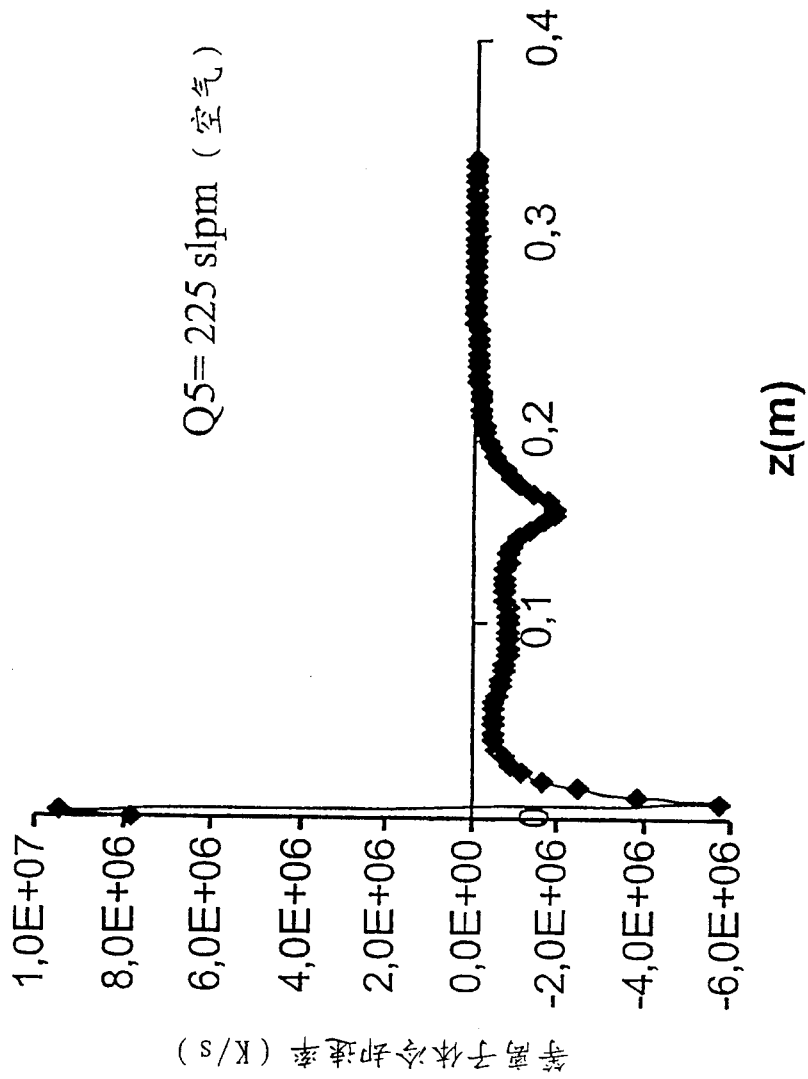


图 13

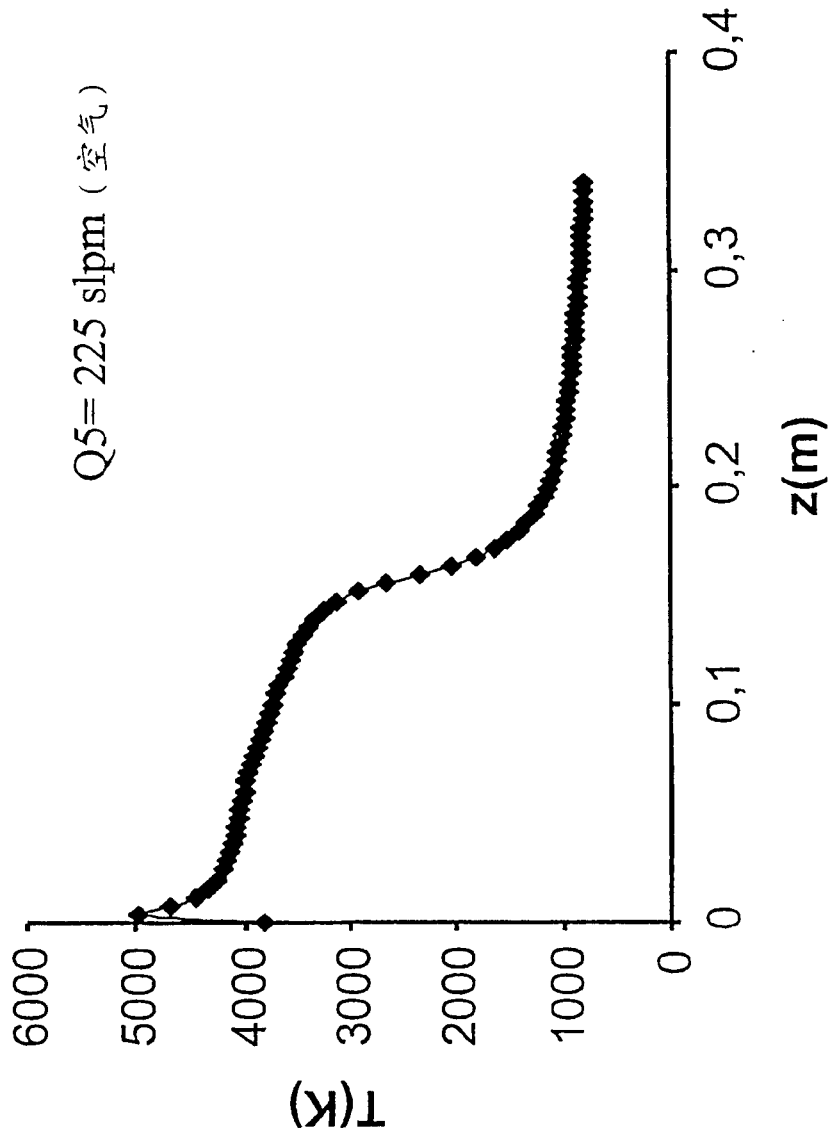


图 14

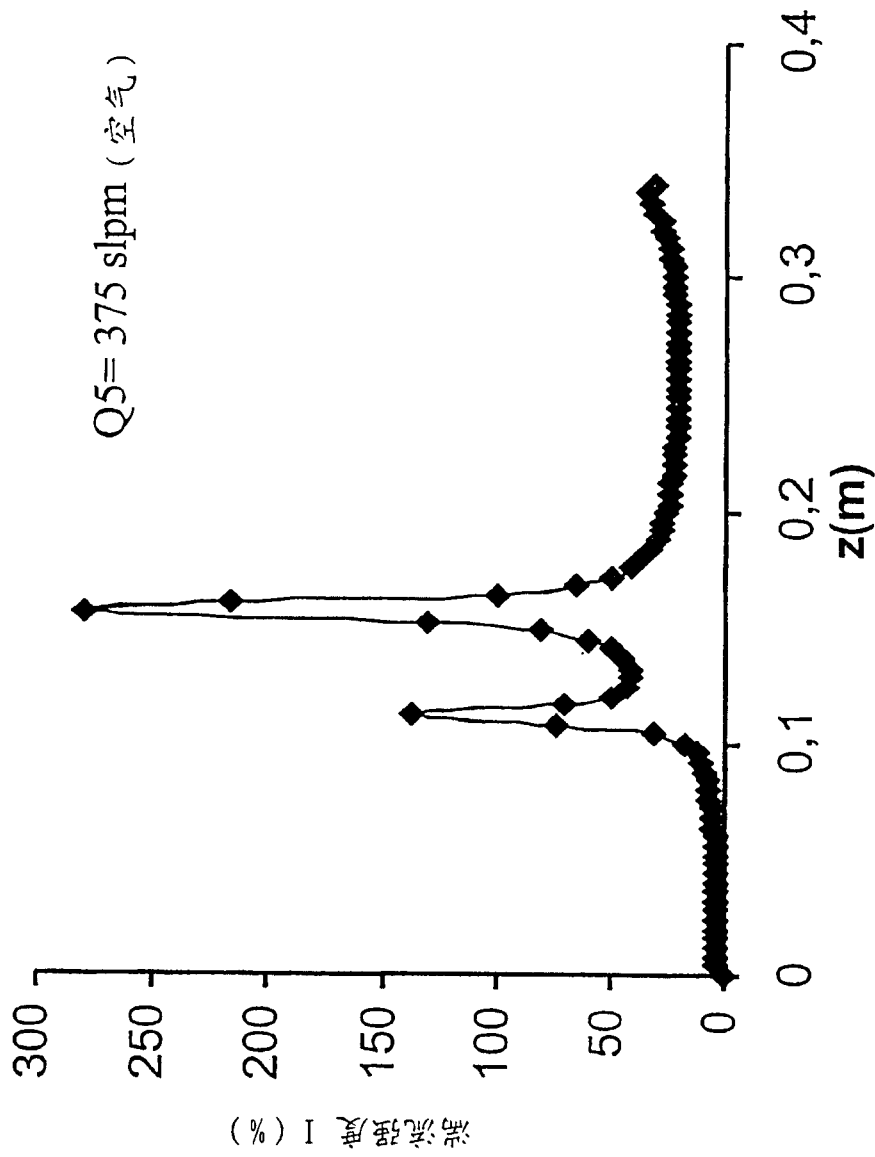


图 15

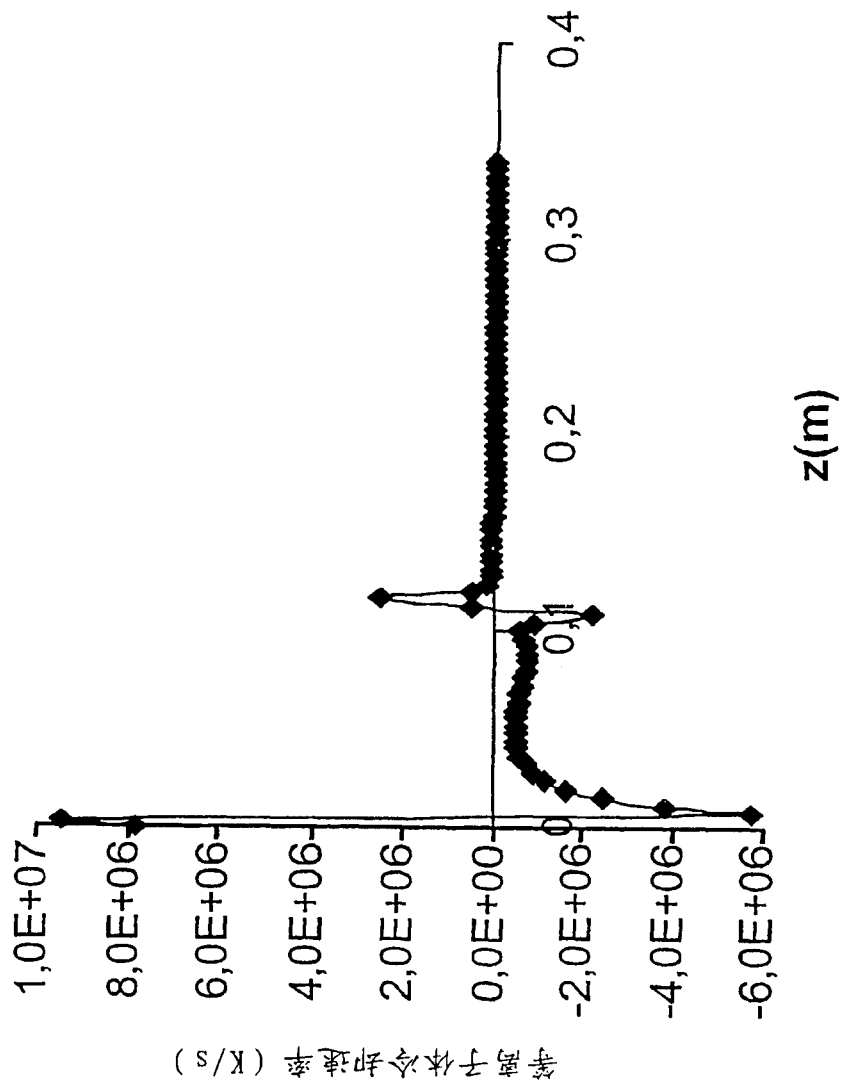


图 16

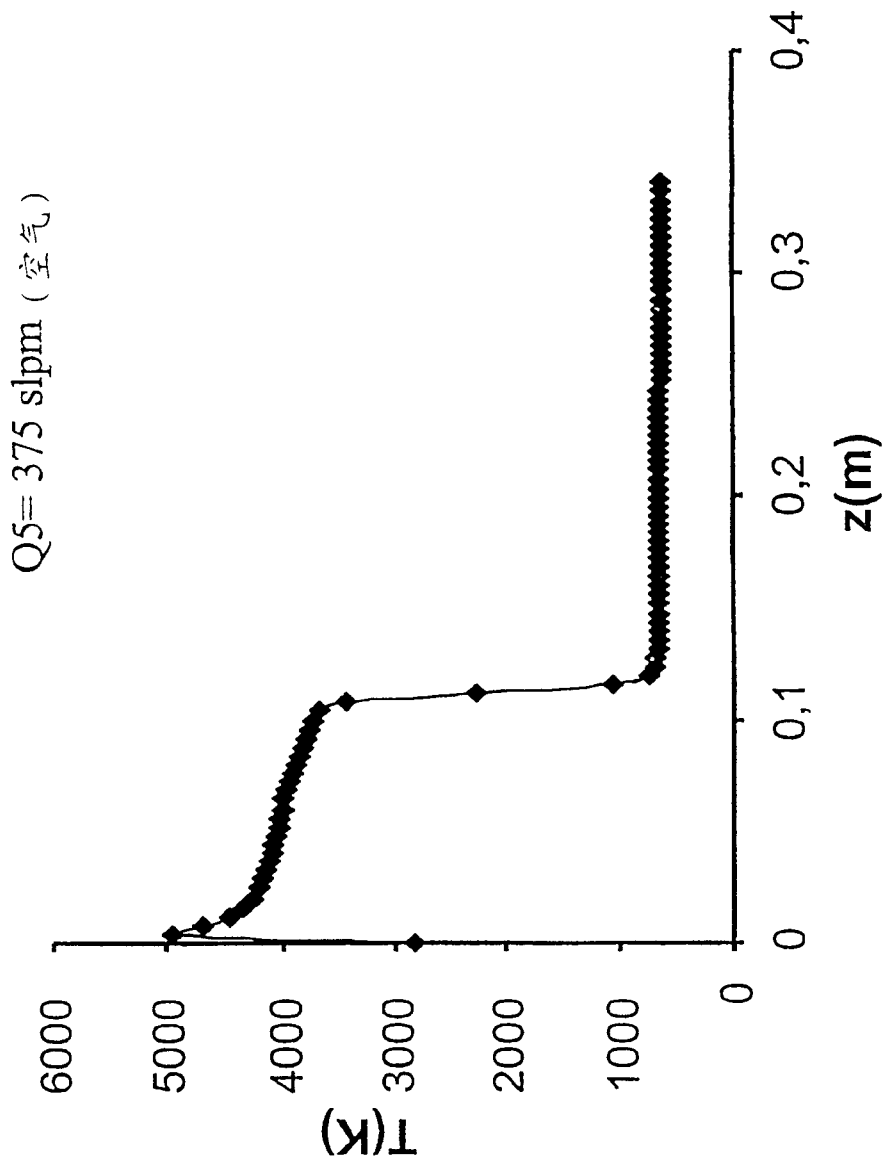


图 17