

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-518167

(P2009-518167A)

(43) 公表日 平成21年5月7日(2009.5.7)

(51) Int.Cl.

B01J 19/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)

F 1

B01J 19/00
B82B 3/00
C01G 23/053
C01G 25/02

N

テーマコード(参考)

4 G 04 7
4 G 04 8
4 G 07 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-543663 (P2008-543663)
(86) (22) 出願日 平成18年12月11日 (2006.12.11)
(85) 翻訳文提出日 平成20年8月8日 (2008.8.8)
(86) 国際出願番号 PCT/DK2006/000706
(87) 国際公開番号 WO2007/065446
(87) 国際公開日 平成19年6月14日 (2007.6.14)
(31) 優先権主張番号 PA200501755
(32) 優先日 平成17年12月11日 (2005.12.11)
(33) 優先権主張国 デンマーク(DK)

(71) 出願人 506168417
エスセーエフ テクノロジーズ アクティ
ーゼルスカブ
デンマーク国, デーコーー 2730 ヘル
レブ, スメデホルム 13ベー
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74) 代理人 100102990
弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノサイズ材料の製造

(57) 【要約】

本発明は、例えばナノサイズ微粒子のコロイド懸濁液の形態でおよび/又は基材の表面上にそのようなナノサイズ微粒子を含む塗膜および/又は薄膜としてのナノサイズ材料を製造する方法に関する。また、本発明は、本発明の方法を実施するための装置に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- ナノサイズ材料の製造のための方法であって、下記の工程：
- 第1流体を加圧し、そして前記第1流体をその臨界温度より高い温度に加熱すること、
 - 第2流体を加圧し、そして少なくとも1種の前駆体および／又は反応剤を含む前記第2流体を第1温度未満で且つ前記前駆体および／又は反応剤の熱分解温度未満の第2温度まで加熱すること、そして
 - 前記前駆体および／又は反応剤を予め決めた特性を持つナノサイズ材料に転化させる温度の流体混合物を提供するため、第1混合ゾーン内で第1流体と第2流体との混合を制御すること、
 - 流体が混合ゾーン内にある間は、予め決めた反応時間、前記流体混合物を前記温度に維持すること、
 - 前記流体混合物を100°C未満の温度に冷却すること、
 - 前記流体混合物を1つ以上の工程で膨張させること、
- を含み、該方法において、
- 生成した材料を流体混合物中で懸濁状態に保つために前記流体混合物のゼータ電位および／又はpH値が制御され、混合流体のゼータ電位の制御は、酸および／又は塩基の添加による前記流体混合物のpH値の制御によって行われおよび／又は前記流体混合物中に存在する電解質の濃度の制御によって制御される、
- ナノサイズ材料の製造のための合成方法。

10

20

30

40

【請求項 2】

前記第1混合ゾーンの上流の複数の流体の平均速度の前記第1混合ゾーン中の平均速度に対する比(V / V_{mix})が少なくとも2、例えば少なくとも4そして好適には少なくとも8、例えば少なくとも16である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記第1混合ゾーンの上流の流体の平均速度が、問題の流体流の体積流量を流体が混合ゾーンに通過して入る混合ゾーンへの入口の断面積で割ったものとして測定されてなる請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記混合ゾーン内の平均速度が混合ゾーンを通過する全体積流量を混合ゾーンの特性断面面積で割ったものとして測定され、この特性断面面積が典型的には、

- 一定した断面積を有するチューブ形状の混合ゾーン、例えばシリンダー形状の混合ゾーンの、底面の面積、
 - ロート形状の混合ゾーンの、流体が混合ゾーンに入るところの面積と混合流体が混合ゾーンを出るところの面積との平均値、
 - ベンチュリー形状の混合ゾーンの、収縮部前の断面積、
- である請求項2又は3に記載の方法。

【請求項 5】

混合ゾーンを通過する全体積流量と混合ゾーンの体積との比が1/sより大、例えば2/sより大きく、好適には5/sより大きく、例えば10/sより大きい請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記の加熱および／又は転化がマイクロ波による加熱および／又は励起を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記複数の流体の少なくとも1つが、生成した前記ナノ材料を含む流体混合物との熱交換によって少なくとも部分的に加熱され、よって、生成した前記ナノサイズ材料を含む前記流体混合物の冷却がもたらされる請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記流体混合物の前記冷却が、前記の第1冷却工程に続いてさらなる冷却工程を含む請

50

求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

予め決めた特性値を持つナノサイズ材料が、前記第 1 混合ゾーン内の圧力および温度の制御によって得られる請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ナノサイズ材料の予め決めた特性値が、結晶粒度および / 又は結晶化度および / 又は結晶相および / 又は結晶粒度分布および / 又は、結晶組成、および / 又は結晶形状を制御することを包含する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

酸および / 又は塩基の添加が、混合前の第 1 流体および / 又は第 2 流体になされる請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 12】

前記流体混合物中に存在する電解質濃度の制御が、混合前の第 1 流体および / 又は第 2 流体への 1 種以上の電解質の添加によってなされる請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記流体混合物を予め決めた反応時間で前記温度で維持することが、混合ゾーン内の混合流体について実質的均一温度が得られるような方法で前記混合ゾーン内の混合流体に熱を添加することを含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

混合ゾーン内の流体にマイクロ波を当てることによって熱が加えられる請求項 1 3 に記載の方法。 20

【請求項 15】

前記第 2 流体が、前記の転化のための少なくとも 1 種の前駆体および / 又は反応剤であるかおよび / 又は含む請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記ナノサイズ材料が、半連続式又は連続式に製造される請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 17】

前記流体混合物の圧力が、100 ~ 1000 バールの範囲、例えば 150 ~ 500 バールの範囲、そして好適には 150 ~ 350 バールの範囲、例えば 150 ~ 300 バールの範囲である請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

流体混合物の圧力が、前記ナノサイズ材料の形状およびモルフォロジーを制御するために用いられる請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記第 1 流体が、前記第 1 混合ゾーンに入る前に少なくとも 450 C の温度、例えば少なくとも 500 C の温度に、そして好適には少なくとも 550 C の温度、例えば少なくとも 600 C に加熱され、そして前記第 2 流体を最高 250 C の温度に、例えば最高 200 C に加熱し、そして前記第 1 混合ゾーン中の高速混合と予め決めた温度を得るために前記流体流の質量流量比が制御される請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 20】

前記第 1 混合ゾーン中の温度が 100 ~ 600 C の範囲、例えば 100 ~ 500 C の範囲、そして好適には 150 ~ 450 C の範囲、例えば 150 ~ 400 C の範囲、そしてさらに好適には 175 ~ 400 C の範囲、例えば 250 ~ 400 C の範囲内である請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記第 1 混合ゾーン中の温度が 100 C より高い、例えば 150 C より高い、そして好適には 200 C より高い、例えば 250 C より高い、そしてさらに好適には 300 C より高い、例えば 350 C より高い請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。 50

【請求項 2 2】

前記ナノサイズ材料を製造するための前記予め決めた反応時間が 0 . 0 1 秒 ~ 5 分、例えば 0 . 1 秒 ~ 2 分の範囲、そして好適には 5 秒 ~ 1 分、例えば 5 秒 ~ 3 0 秒の範囲そしてさらに好適には 1 0 秒 ~ 2 5 秒の範囲、例えば 1 0 ~ 2 0 秒の範囲である請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記前駆体および / 又は反応剤の濃度が、流体混合物中、0 . 0 0 1 ~ 3 0 m o l / 1 の範囲、例えば 0 . 0 1 ~ 2 0 m o l / 1 の範囲、そして好適には 0 . 1 ~ 1 0 m o l / 1 の範囲、例えば 0 . 2 ~ 1 0 m o l / 1 の範囲、そしてさらに好適には 0 . 5 ~ 5 m o l / 1 の範囲である請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 2 4】

前記ナノ材料を含む前記流体混合物のゼータ電位が、± 1 0 ~ 7 0 m V の範囲そして例えば ± 2 0 ~ 6 5 m V の範囲、そして好適には ± 2 5 ~ 6 0 m V の範囲、例えば ± 3 0 ~ 5 5 m V の範囲、そしてさらに好適には ± 3 0 ~ 5 0 m V の範囲、例えば ± 3 5 ~ 5 0 m V の範囲である請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 5】

流体混合物の pH 値が、6 未満、例えば 5 未満、そして好適には 4 未満、例えば 3 未満、そしてさらに好適には 2 . 5 未満、例えば 2 である請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 2 6】

流体混合物の pH 値が、8 より大きい、例えば 9 より大きい、そして好適には 1 0 より大きい、例えば 1 0 . 5 より大きいそしてさらに好適には 1 1 より大きい、例えば 1 2 より大きい請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記前駆体および又は反応剤が、水、アンモニア、ヒドラジン、金属 / および又は半金属アルコキシド、金属および / 又は半金属アセテート、金属および / 又は半金属シュウ酸塩、金属および / 又は半金属アセトナート、例えば金属および又は半金属アセチルアセトナート、例えば金属および / 又は半金属ヘキサフルオロアセチルアセトナート、金属塩および / 又は半金属塩、金属および / 又は半金属硫酸塩、金属および / 又は半金属硝酸塩、および / 又は金属および / 又は半金属炭酸塩、それら複数の組合せの中から選択される請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 2 8】

前記転化が、熱分解および / 又は 1 つ以上の化学反応によって引き起こされる請求項 1 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記流体が、水素、水、アルコール、アンモニア、二酸化炭素、ヒドラジン、エーテル、エステル、5 ~ 2 0 の炭素原子を有するアルカン、5 ~ 2 0 の炭素原子を有するアルケンおよびそれらの混合物の中から選択されるおよび / 又は含む請求項 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記反応が、少なくとも 1 種のゾル - ゲルタイプの反応を含む請求項 1 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 3 1】

前記前駆体および / 又は反応剤が、少なくとも 1 種のアルコキシドを含む請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記前駆体および / 又は反応剤が、水を含む請求項 1 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 3】

水を含む複数の反応剤の 1 つの濃度の間の割合および水と前記 1 種以上の前駆体との割

合が、1～35の範囲、例えば1.5～15の範囲、そして好適には2～15の範囲、例えば3～15の範囲そしてさらに好適には4～12の範囲、例えば5～19の範囲である請求項1～32のいずれか1項に記載の方法。

【請求項34】

前記流体の1種が、それに分散又は懸濁したナノサイズ微粒子材料を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項35】

前記ナノサイズ材料が分散した又は懸濁した材料が、本方法により製造されそして前記第1混合地点に再循環される請求項1～34のいずれか1項に記載の方法。

【請求項36】

予め加熱された第3流体が導入されそして前記第1流体および第2流体を含む前記流体混合物と混合される請求項1～35のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】

前記第3流体が安定化剤および／又は触媒および／又は他の前駆体および／又は反応剤を含む請求項36に記載の方法。

【請求項38】

前記第3流体の前記導入が、前記第1流体と前記第2流体との混合のための前記第1混合ゾーン中で行われる請求項36又は37に記載の方法。

【請求項39】

1種以上のさらなる流体が前記第1混合地点の下流の地点で導入され、その際前記流体がさらに1種以上の前駆体および／又は反応剤を含む請求項1～38のいずれか1項に記載の方法。

【請求項40】

前記加熱および／又は転化の少なくとも一部が、マイクロ波による励起および／又は加熱を含む請求項1～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項41】

前記第1混合地点および／又は第2混合地点および／又は第3混合地点の後の加熱が、マイクロ波を用いた加熱により少なくとも部分的に行われる請求項40に記載の方法。

【請求項42】

形成された前記ナノ材料の結晶化度が30%より大きく、例えば50%より大きく、そして好適には60%より大きく、例えば70%より大きく、そして好適には80%より大きく、例えば90%より大きい請求項1～41のいずれか1項に記載の方法。

【請求項43】

前記ナノ材料が、30ナノメートル未満、例えば25ナノメートル未満、そして好適には20ナノメートル未満、例えば15ナノメートル未満そしてさらに好適には10ナノメートル未満、例えば5ナノメートル未満の平均粒径を有する請求項1～42のいずれか1項に記載の方法。

【請求項44】

ナノ材料が球、中空球、シリンダー、針、線、管、二重壁および／又は多重壁の管、フレーク、ひし形構造体の形態である請求項1～43のいずれか1項に記載の方法。

【請求項45】

前記ナノ材料が、コア・シェル構造を含む請求項1～44のいずれか1項に記載の方法。

【請求項46】

前記ナノ材料が、コロイド懸濁液の形態である請求項1～45のいずれか1項に記載の方法。

【請求項47】

コロイド懸濁液が製造され、そしてその際に前記コロイド懸濁液中の前記ナノ材料の濃度が30重量%以下、例えば20重量%以下、そして好適には10重量%以下、例えば5重量%以下である請求項1～46のいずれか1項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 4 8】

コロイド懸濁液が製造され、そしてその際に前記コロイド懸濁液中の前記ナノ材料の濃度が0.1重量%より大きく、例えば0.5重量%より大きく、そして好適には1重量%より大きく、例えば5重量%より大きい請求項1～47のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 4 9】

ゼータ電位およびpH値を有する流体中に懸濁したナノ材料の堆積方法であって、1種以上の条件、例えば、流体のゼータ電位、pH値、圧力、温度を変化させてナノ材料を沈殿させることを含む堆積方法。

【請求項 5 0】

沈殿が、流体のpH値および/又はゼータ電位を変化させることによって行われる請求項49に記載の方法。

10

【請求項 5 1】

さらに、請求項1～48の1つ以上に記載の方法によって懸濁されたナノ材料を有する流体を製造することを含む請求項49又は50に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記沈殿したナノ材料が、基材上の塗膜および/又は薄膜の形態で堆積される請求項49～51のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 5 3】

前記堆積が、ゼータ電位の変化によって少なくとも部分的に引き起こされる請求項52に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記基材の表面への前記堆積が、前記基材を含む室および/又は圧力容器内での膨張によって少なくとも部分的に引き起こされる請求項52又は53に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記基材の表面への前記堆積が、基材を収容しそして前記流体混合物の逆溶媒を含む室および/又は圧力容器に前記流体混合物を導入し、よって、前記基材の表面における前記ナノ材料の堆積を引き起こすことによって行われる請求項52～54のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記逆溶媒が、超臨界状態にある二酸化炭素を含む請求項52～55のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項 5 7】

前記ナノ材料が、基材の表面への前記堆積の間および/又はその後にマイクロ波を受ける請求項52～56のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 8】

層の厚さが1ミクロン未満、例えば0.5ミクロン未満、そして好適には100ナノメートル未満、例えば50ナノメートル未満、そして好適には30ナノメートル未満、例えば20ナノメートル未満である請求項52～57のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 5 9】

前記基材の表面上の前記ナノ材料が、30層未満の分子層、例えば20層未満の分子層、そして好適には10層未満の分子層、例えば5層未満の分子層を含む請求項52～58のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 0】

前記ナノ材料が、1種以上の酸化物および/又は1種以上の水酸化物および/又は1種以上の窒化物および/又は1種以上のオキソ窒化物および/又は1種以上の炭化物および/又は1種以上の硫化物又はそれらの組合せを含む請求項1～59のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記ナノ材料が、1種以上の金属および/又は半金属を含む請求項1～60のいずれか1項に記載の方法。

50

【請求項 6 2】

前記ナノ材料が、元素：Ti、Zr、Al、Si、Zn、Ge、Ba、Sr、Fe、Ni、Co、Yt、Ce、Bi、Te、Se、Sc、Au、Ag、Pd、Pt、Pb、Ruの1種以上、およびそれらの組合せを含む請求項1～61のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 3】

前記ナノ材料が、チタン酸塩および／又はジルコン酸塩を含む請求項1～62のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6 4】

ナノ材料が好適には流体中に懸濁している請求項1～63のいずれか1項に記載の方法によって得られるナノサイズ材料。 10

【請求項 6 5】

- 第1流体を第1温度に加熱するための第1加熱ユニットを含む第1パイプシステム、
- 第2流体を第2温度に加熱するための第2加熱ユニットを含む第2パイプシステム、そして
- 第1パイプシステムを第2パイプシステムと接続するための接続ユニット、
を含む請求項1～63のいずれか1項に記載の方法を実施するための装置。

【請求項 6 6】

接続ユニットが、第1流体と第2流体との乱流混合を引き起こすための混合設備を含む請求項65に記載の装置。

【請求項 6 7】

ナノ分離室をさらに含む請求項65又は66に記載の装置。 20

【請求項 6 8】

請求項1～63のいずれか1項に記載の態様の1つ以上を含む装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えばナノサイズ微粒子のコロイド懸濁液の形態および／又はそのようなナノサイズ微粒子によって基材の表面に構成された塗膜および／又は薄膜としてナノサイズ材料を製造する方法に関する。また、本発明は、本発明の方法を実施するための装置に関する。 30

【背景技術】**【0002】**

非常に多くの技術的用途においてナノサイズ材料への関心が増大している。このナノ構造材料はナノ技術を開発しそして活用するための多くの試みにとって基礎を成すものである。それらは大きな粒度の同様の材料とは著しく異なった特性を示す。この十年間、ナノ構造材料への洞察はナノスケールでの材料の特性解析のための新しい実験的手法を適用することによって劇的に進歩してきた。このことは、先例のない機能特性を持った独自の新しい材料の合成をもたらしてきた。ナノ構造の塗膜には、物理的な特性、例えば弾性率、強度、硬度、延性、拡散性、そして熱膨張係数が一次粒子又は結晶粒の粒度のナノメートル制御に基いてコントロールされ得る。ナノ構造の粉末には、パラメータ、例えば表面積、溶解性、電子構造および熱伝導性が特異的に粒度依存性である。 40

【0003】

そのようなナノ構造材料の新しい特性は活用され得、そして多くの新しい用途がそれらを用いることによって異種の産業で開発され得る。潜在的な用途例としては、新しい材料、例えば改良された熱電材料、電子機器、塗料、半導体、高温超伝導体、光学纖維、光学バリア、写真材料、有機触媒、磁気材料、形状変形合金、高分子、導電性高分子、セラミック、触媒、塗料、塗膜、潤滑剤、殺虫剤、薄膜、複合材料、食品、食品添加物、抗菌剤、日焼け止め剤、太陽電池、化粧品、制御した放出と標的のための薬物送達系等が挙げられる。

【0004】

10

20

30

40

50

新しい材料を用いるそのような有望な用途への取り組みおよび活用には、一般的にそのようなナノ構造材料を製造するための性能対価格比の改良が求められる。性能を決定する鍵となるパラメータは、一次粒子（粗粒）の粒度、一次粒子の粒度分布、化学組成および化学的純度と同様に粒子の表面積であり、価格に関連した一次的パラメータは大量生産のための処理の簡便さと適切性である。

【0005】

過去には、ミクロン粒度の又はナノサイズの粒子の製造のためにいくつかの技術が用いられてきた。サブミクロン粉末のための慣用的技術としては、ミクロメートル程度の粒子を製造可能であるスプレードライ、フリーズドライ、微粉碎および流体粉碎が挙げられる。サブミクロンの材料を製造するための製造技術としては、一次粒子の硬質又は分解しやすい塊からなるナノスケールの粉末の製造を可能とする高温気相技術、例えば火炎合成およびプラズマアーク法が挙げられる。

10

【0006】

溶液ゾル・ゲル合成及び水熱合成は、ナノスケールの一次粒子又は粗粒を持つ微粉末を製造するための主要な低温プロセスである。

ゾル・ゲル製造プロセスは、粉末、膜、纖維、球、モノリス、エアロゲル、キセロゲルと同様に、塗料の形状で多くの材料から製造される比較的微小な一次粒子粒度を持つ均一高純度の微細粒子の製造を可能とする多目的技術であるので、幅広く用いられている。前駆体は有機金属、金属、無機塩等であり得る。

20

【0007】

ゾル・ゲル製造プロセスの主要な難点は、それが時間を消費しそして、後処理、例えば乾燥および焼成を必要とすることである。従来のゾル・ゲル製造プロセスでは、結晶生成物を得るために24時間まで生成物を焼成することが必要である。高エネルギーの使用と複雑な製造プロセスに加えて、この製造プロセスは、大幅な一次粒子の成長が起こり、そして比表面積が最大で80%減少し得るという残念な結果を有する。

【0008】

熱水処理は、一世紀近く、広範囲に及ぶ微細な酸化物粉末、例えばナノサイズ材料のバッチ式合成に用いられてきた。熱水という言葉は反応媒体としての水の使用および高圧と適用される高温への媒体の型式に関係する。主な難点は、比較的長時間の反応および熟成時間、例えば低～中程度の温度で必要とされる数時間から数日間のおよび高い温度での非常に腐食性の環境である。さらに、前記ナノサイズ生成物の特性が複数の要因、例えば加熱速度、温度、前駆体および／又は反応剤の濃度によって大きく影響される。典型的な結果は、幅広い粒度分布を有する製品、そしてナノ状態にある十分規定された特性を持つ均一な製品を得ることの困難さである。

30

【0009】

アライとアドシリ（米国特許第5635154号）は、臨界前あるいは超臨界条件で水中での金属塩の熱分解による微細な酸化物粒子の製造プロセスを開示している。プロセスは金属塩を含有する予備混合流体の加熱ゾーンとそれに続く冷却ゾーンを有するパイプへの送り込みを含んでいる。パイプの末端には、生成した材料がそこを通って収集室に放出される放出弁が配置されている。プロセスは、連続又は半連続の形態で実行され得てそして特定の化合物および反応条件でナノサイズ材料をもたらし得る。しかしながら、そこには重要な特性、例えば一次粒子径および二次粒子径、粒子粒度分布、およびそのような特性がどのようにして制御されるかについて開示していない。混合に関する情報は全くなくそしてプロセスにはいくつかの難点がある。

40

【0010】

ペッシーら（米国特許公開第0203207号）は、近臨界条件又は超臨界条件での塗膜プロセスを開示している。塗膜される粒子は、少なくとも1種の溶媒に溶解されそして超臨界あるいはわずかに半臨界の圧力および温度にもたらされている少なくとも1種の前駆体との反応混合物中に分散されていて、そしてその後温度を熱分解温度よりも高く上昇させることによりおよび／又は適した反応剤の添加により前記1種あるいは複数の前駆体

50

の転化が引き起こされ、その際に塗膜材料の膜が前記粒子の表面に堆積され、その後流体は溶媒を除去するためにガス状態にもたらされる。

【0011】

レスターら（国際公開 2005 / 077505 A2 号）は、従来の設計によるリアクターと比較して改善された粒子の粒径および形状を持つ金属あるいは金属酸化物ナノ粒子の高温水中での連続合成に用いる向流混合リアクターを開示している。混合は、加熱し加圧された又は超臨界の流体と濃厚な流体の間であるとして開示されていて、そして開示は混合室の特定の設計に関する。

【0012】

既知の方法および装置は、ナノサイズ材料を製造するための可能性を有しているかも知れないが、それらはなお均一なサイズのナノ材料を効率良く製造することに問題を抱え、そして材料の製造に用いられる装置は一般的に形成される材料によって閉塞される。本発明に関連して、普通に起こることが、ナノ材料の形成のために必要なプロセスの条件を得るための加熱および／又は冷却の適用により、不均一な粒度分布と細長い部分の閉塞を引き起こすということが見出された。加熱および／又は冷却は、流体を必要とされるプロセス条件にもたらすために連続製造が実施されるか又は浴プロセスが実施されるときに、流体の混合の間又は混合の後に実施される。

10

【0013】

一般的に、ナノ材料の形成をもたらす反応が起こるはずである流体は、例えば熱交換器類似の方法で反応塔の壁に熱を加えることによって加熱される。その際に、リアクター内で熱境界層が発生され、そこでは例えば

20

- リアクターの壁に近い流体の温度が高いので反応剤が破壊され、
- リアクターの中心の流体の温度が低いので望まない反応が起こる。

これに加えて、流体の加熱に要する時間が一般的に長いので、さらに、望まない反応が起こる。

【0014】

さらに、ナノ材料を形成するために 2 種類の流体が混合される混合装置内への熱交換器に似た方法で熱を適用する組合せは、同様に熱的境界層をもたらす。この影響は、典型的にはナノ材料が流体混合物中の熱源（一般的には混合装置の壁）の近くでのみ形成されることである。そのような表面に近接したナノ材料の局所的な形成は、しばしば表面で、特に混合装置の閉塞をもたらす流体からナノ材料として形成された沈殿物として、ナノ材料の堆積をもたらす。

30

【0015】

熱的境界層を最小化するために熱交換器の設計に莫大な作用が施されているかも知れないが、なお流路を閉塞しがちな表面での沈殿および堆積が起こり得る。

それ故、従来の多くのプロセスおよび装置は、短い生産工程および実験室スケールではナノサイズ材料を製造することが可能であることを示してきたかも知れないが、それらは長い生産工程および高い生産高は拡張不可能であるという問題を抱えているように見える。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

広範囲に及ぶナノ技術の主要な欠陥は、市場で競争力あるようにするために低価格で十分な均一性と再現性を持ったナノサイズ材料の大規模生産にあった。

本明細書において、ナノサイズ材料はほとんどの場合、ナノサイズ粒子、例えば粒子、結晶子等を含む。当然のことながら、本明細書において、前記ナノサイズ材料は好適には大まかに解釈されるべきである。前記ナノサイズは単一のナノサイズ粒子、クラスター、ナノサイズ粒子のクラスター、ナノサイズ粒子、例えば微粒子の凝集物、そのようなナノサイズ粒子のコロイド懸濁液、前記ナノサイズ粒子が含まれる基材上の薄膜又は塗膜又は前記一次粒子が含まれるバルク材料さえも含み得る。

50

【0017】

本発明の別の態様は、以下の1つ以上の目的を達成しようとする。

本発明の目的の1つは、従来知られている方法よりも均一性の高いナノ材料、すなわち純度の高いおよび／又は制御された粒子モルフォロジー、および／又は平均直径の小さいおよび／又は粒度分布の狭い、および／又は制御された相および／又は構造を持ったナノ材料の製造を可能とする、そのような材料の製造方法を提供することによって、ナノサイズ材料の品質および有用性に取り組むことである。

【0018】

本発明の他の目的は、従来よりも短い処理時間および／又は低い温度および／又はより制御された成長速度および／又はより制御されたモルフォロジー、例えばより制御可能な結晶性および／又は形状で、高品質のナノ材料が製造されることを可能とする方法を提供することである。 10

【0019】

さらに、本発明の他の目的は、従来技術の問題、例えばたびたび起こるパイプの閉塞を受けることなく、より均一および／又はより同質の特性を持ったナノ材料の大量生産に適した方法を提供することである。

【0020】

本発明のさらなる目的は、反応ゾーン中への、例えばこれまで既知の多くの設計のようなたびたび起こるインレットパイプの閉塞を避けて、流体、および／又は化学反応剤および／又は開始剤および／又は前駆体および／又は触媒を導入するための改良された方法を提供することである。 20

【0021】

本発明のさらなる目的は、超臨界近傍あるいは超臨界の条件下で高密度流体中の化学反応を制御するための改良された方法を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、後工程、例えば、乾燥および焼成の必要を減じるか又は無くす方法を提供することである。

同様に、上記の方法によりナノ材料の製造用の装置を提供することも本発明の目的である。

加えて、上記の方法により得られた生成物、および前記生成物の用途への適用を提供することも1つの目的である。 30

以下の記載から明らかであるこれらの目的および利点は、本発明の以下の好適な態様によって得られる。

【課題を解決するための手段】**【0022】**

第1の態様において、本発明は、ナノサイズ材料の合成に関する。

それ故、本発明による方法の好適な態様は、

- 第1流体を加圧し、そして前記第1流体をその臨界温度より高い温度に加熱すること、
- 第2流体を加圧し、そして少なくとも1種の前駆体および／又は反応剤を含む前記第2流体を第1の温度未満で且つ前記前駆体および／又は反応剤の熱分解温度未満の第2温度まで加熱すること、そして
- 前記前駆体および／又は反応剤を好適には予め決めた特性値を持つナノサイズ材料に転化させる温度の流体混合物を提供するため、好適には第1混合ゾーン内で第1流体と第2流体とを混合し、好適には混合を制御すること、
によるナノ材料の製造法を含む。

【0023】

第1流体および／又は第2流体の加熱および加圧は、混合された流体がナノ材料の形成のために必要とされる条件を有するように選択される。しかしながら、この形成は吸熱反応であり得て且つ、流体混合物が混合ゾーンにある間は、一般的には好適な速度で、ナノ材料の形成を維持するために流体混合物に熱が加えられてよく、そして本発明の方法は好適には予め決めた反応時間で前記流体混合物を前記温度に維持することを含み得る。 50

さらに、本発明の方法は、好適には前記流体混合物を100未満の温度に冷却すること、そして前記流体混合物を1つ以上の工程で膨張させることを含み得る。

【0024】

本発明の好適な態様により、本発明の方法は好適には生成した材料を流体混合物中で懸濁状態に保つために前記流体混合物のゼータ電位および／又はpH値を制御することを含み得る。混合された流体のゼータ電位の制御は、好適には酸および／又は塩基の添加による前記流体混合物のpH値の制御によって行われ得るおよび／又は少なくとも前記流体混合物内に存在する電解質の濃度の制御によって制御され得る。

【0025】

このゼータ電位および／又はpH値を制御する方法により、安定な懸濁液が提供され得て、そして生成したナノ材料の析出と沈殿のリスクはごく限られ、その際に流路中で生成したナノ材料の堆積による閉塞は避けられ得る。

前述の通り、本発明の多くの好適な態様は、混合ゾーン中の加熱を含み、加熱は混合された流体の温度を維持するために提供され得る。そのような態様において、目的としているものよりも温度が局所的に高い熱い場所で起こり得る流体又は流体混合物の不均一な加熱を避けることが好ましい。

【0026】

その代案として又はそれに加えて、本発明による方法は、好適には少なくとも1種の前記流体が、生成したナノサイズ材料を含む流体混合物との熱交換により少なくとも部分的に加熱されること、その際に生成した前記ナノサイズ材料を含む前記流体混合物の冷却をもたらすこと、を含み得る。

特に好適な態様において、前記流体混合物を予め決めた反応時間で前記温度に維持することは、好適には混合ゾーン中の混合された流体について実質的な均一温度が得られるような方法で混合ゾーン中にて混合された流体の加熱を含み得る。そのような加熱は、好適には混合ゾーン中の流体にマイクロ波を照射することによって行われ得る。

【0027】

本発明の好適な態様により、混合は、好適には混合された流体が混合ゾーン中で実質的な均一温度分散を迅速に得る、例えば混合ゾーンにおける高温場所が実質的に避けられるような方法で行われ得る。迅速混合は、一般的には前記第1混合ゾーンの上流の複数の液体の平均速度の前記第1混合ゾーン中の平均速度に対する比(V / V_{mix})が少なくとも2、例えば少なくとも4そして好適には少なくとも8、例えば少なくとも16であるという意味で、流体の混合ゾーン中への噴流としての導入により、多くの好適な態様において得られ得る。

【0028】

前記混合ゾーンの上流の複数の液体の平均速度は、好適には問題の流体流の体積流量を、流体が混合ゾーンに通過して入る混合ゾーンへの入口の断面積で割ったものとしてして測定される。そして前記混合ゾーン中の平均速度が混合ゾーンを通過する全流体流量として測定され混合ゾーンの特性断面面積で割られ得る。特性断面面積は、一般的には、
 - 一定した断面積を持つチューブ形状の混合ゾーン、例えばシリンダー形状の混合ゾーンの、底面の面積であり、
 - ロート形状の混合ゾーンの、流体が混合ゾーンに入るところの面積と混合流体が混合ゾーンを出るところの面積との平均値であり、
 - ベンチュリー形状の混合ゾーンの、収縮部前の断面積、
 であり得る。

【0029】

その代案として又はそれに組み合わせて、混合ゾーンを通過する全流体流量の混合ゾーンの体積に対する比率は好適には1/sより大で、例えば2/sより大で、好適には5/sより大で、例えば10/sより大であり得る。

本発明による多くの態様において、前記第1流体はさらに前記転化のために前駆体および／又は反応剤であり得るおよび／又は含みえる。

10

20

30

40

50

本発明による多くの用途において、前記ナノサイズ材料は半連続又は連続様式で製造される。本発明による好適な態様は、前記ナノ材料の連続様式での製造であり得る。

【0030】

前記複数の流体の圧力は、一般的には100～1000バールの範囲、例えば150～500バールの範囲、そして好適には150～350バールの範囲、例えば150～300バールの範囲である。前記複数の流体を混合した後の温度は、一般的には100～600の範囲、例えば100～500の範囲そして好適には150～450の範囲、例えば150～400の範囲、そしてさらに好適には175～400の範囲、例えば250～400の範囲であり得る。

本発明による多くの態様において、混合温度は、100より高い、例えば150より高い、そして好適には200より高い、例えば250より高い、そしてさらに好適には300より高い、例えば350より高い。

【0031】

さらに、本発明による多くの態様において、前記ナノサイズ材料を製造するための反応時間は、0.01秒～5分の範囲、例えば0.1秒～2分の範囲、そして好適には5秒～1分の範囲、例えば5秒～30秒の範囲そしてさらに好適には10秒～25秒の範囲、例えば10～20秒の範囲である。

前記前駆体および／又は反応剤の濃度は、0.001mole/l～30mole/lの範囲、例えば0.01～20mole/lの範囲、そして好適には0.1mole/l～10mole/l、例えば0.2～10mole/lの範囲、そしてさらに好適には0.5～5mole/lの範囲である。

【0032】

他の態様はさらに、前記第1流体と第2流体とを含む前記流体混合物への予備加熱した第3流体の導入を含む。前記第3流体は、前記第1流体および第2流体と実質的に同じ位置で、又は前記第1混合点の下流の1つ以上の位置で導入され得る。前記第3流体は、さらに安定化剤および／又は触媒および／又は他の前駆体および／又は反応剤を含み得る。前記安定化剤は、界面活性剤、例えばキレート剤および／又はイオン、例えば電解質を含み得る。

【0033】

さらに、複数の流体は、前記第1混合地点の下流の同一の位置および／又は他の混合地点で導入され得て、そして前記他の流体は、さらに1種以上のさらなる前駆体および／又は反応剤を含み得る。

本発明による適した前駆体および又は反応剤は、水、アンモニア、ヒドラジン、アルコキシド、アセテート、オキサレート、アセトネート、例えばアセチルアセトネート、例えばヘキサフルオロアセチルアセトネート、金属塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩および／又はそれらの組合せの中から選択され得る。

前記の転化は、熱的手段および／又は化学反応によって引き起こされ得る。

【0034】

前記流体中の本発明による流体は、水、アルコール、アンモニア、二酸化炭素、エーテル、エステル、5～20の炭素原子を有するアルカン、5～20の炭素原子を有するアルケンおよびそれらの混合物の中から選択され得る。本発明のいくつかの態様において、流体は、前記転化用の溶媒として作用するのと実質的に同じ流体であり得て、そして特定の用途では前記流体は化学反応に加わり得る。

好適な態様において、前記前駆体および／又は反応剤は、少なくとも1種のアルコキシド、例えば金属および／又は半金属アルコキシドを含み得る。前記前駆体および／又は反応剤は、さらに、本発明による多くの態様において水を含み得る。

【0035】

本発明により合成される前記ナノ材料が窒化物および／又はオキソ窒化物である特定の態様においては、アンモニアおよび／又はヒドラジンが好適な溶媒および／又は前駆体および／又は反応剤であり得る。

10

20

30

40

50

多くの好適な態様は、合成される特定のナノ材料の特定の状態又は特性を制御するよう複数の反応剤の割合を制御することを含む。反応剤の1つが水を含む好適な態様において、水と1種以上の前駆体との濃度の割合は、1～35の範囲、例えば1.5～15の範囲、そして好適には2～15の範囲、例えば3～15の範囲そしてさらに好適には4～12の範囲、例えば5～19の範囲である。

本発明による多くの用途において、前記流体混合物は、それらに分散した又は懸濁したナノサイズ微粒子材料を含む。前記分散したおよび／又は懸濁した粒子材料は、本発明により製造され得てそして導入用の前記第1混合地点に再循環され得る。

【0036】

前記流体中で製造されている前記ナノ材料の安定性を制御することがしばしば好適である。本発明の多くの態様において、前記ナノ材料は、温度および／又は圧力を調整することによって前記流体混合物中で安定化される。加えて、前記ナノ材料は、前記流体混合物のゼータ電位の制御によって前記流体混合物中で安定化され得て、そして前記の制御は、前記流体混合物のpHを制御することによって行われ得る。

好適な態様において、前記ナノ材料を含む前記流体混合物のゼータ電位は、±10～70mVの範囲そして例えば±20～65mVの範囲、そして好適には±25～60mVの範囲、例えば±30～55mVの範囲、そしてさらに好適には±30～50mV、例えば±35～50mVの範囲であり得る。

【0037】

同様に、前記流体混合物中のナノ材料のゼータ電位は、前記流体混合物中に存在する電解質の濃度を制御することによって制御され得る。そのような電解質としては、前記前駆体および／又は前記反応剤の前記転化および／又は反応に関与しない電解質が挙げられる。

本発明の多くの用途において、pHは、6未満、例えば5未満、そして好適には4未満、例えば3未満、そしてさらに好適には2.5未満、例えば2未満に維持される。そのような用途の例は酸触媒反応である。他の適用において、pHは、例えば、アルカリ触媒反応を触媒するためアルカリ条件に管理され得る。そのような用途においては、pHは、8より大で、例えば9より大で、そして好適には10より大で、例えば10.5より大で、そしてさらに好適には11より大で、例えば12より大であり得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明は、そして特にその好適な態様において、図1～7が本発明の好適な態様による種々の態様、結果および詳細を示す、添付の図面を参照して以下にさらに詳細に説明される。

図面は図式的でありそして説明の目的で示される。

図1は、本発明の好適な態様のフローチャートの略図を示す。2種類の流体流、流体1と流体2が加圧され（図示せず）そして混合ゾーンへの前記流体の導入の前に熱交換器（ヒーター）中で加熱され、その後、前記混合ゾーンの後の流体混合物中の反応物は冷却器中で冷却により急冷され、そして流体混合物はナノサイズ材料の懸濁液を生成するために膨張弁によって膨張される。第2流体は通常少なくとも1種の前駆体および／又は反応剤を含む。流体1は通常その臨界温度より高い温度に加熱され、そして流体2は前記第1流体の温度未満で且つ前記第1流体の熱分解温度未満の温度に予熱され得る。さらに、前記生成した材料を懸濁に保つように、前記混合ゾーン中の前記流体混合物のpHおよび／又はゼータ電位を制御するために、少なくとも1種の前記流体に酸および／又は塩基および／又は電解質が加えられ得る。

【0039】

図2は、前記の流体1および流体2との混合のため前記混合ゾーンへ導入される前に加圧されていて且つ予熱されている、第3流体を含む本発明による好適な態様のフローチャートの略図を示す。前記流体3は、前記生成した材料を懸濁状態に保つように、前記混合ゾーン中の前記流体混合物のpHおよび／又はゼータ電位を制御するために、前駆体およ

10

20

30

40

50

び／又は反応剤および／又は酸又は塩基および／又は電解質をさらに含み得る。

【0040】

図3は、好適な態様の本発明の略図である。製造工程は、第1の前駆体の製造、反応と混合のゾーン、および塗膜又は膜製造工程の3つの工程からなり得る。順序立った工程も1つ又は2つの工程の除外および／又は組合せが別の用途にとって有益であり得る。本発明は、予め定めた時間、例えば前駆体の製造時間、 t_{pre} 、混合時間、 t_{mix} 、反応時間、 t_{react} 、そして塗膜又は薄膜形成時間、 t_{coat} を持つ上記の3つの工程に分けられ得る。

【0041】

本発明の好適な態様において、少なくとも2種の反応剤流が予め定められた混合地点中で混合され得る。反応剤流は、前駆体と流体、例えばアルコール、アンモニア、CO₂、酸、又は水との混合物であり得る。前駆体は、少なくとも1種の金属アルコキシド、金属アセテート、金属窒化物、金属硫酸塩、又は金属塩化物を含み得る。さらに、反応剤流は、1種の反応剤又は反応剤の混合物であってよい。反応剤流の特性は塩又は／および不活性種を添加することによって変えられ得る。さらに、反応剤は酸化剤、例えばH₂O₂又は還元剤、例えばH₂又は尿素を加えられ得る。異なる反応流は同じ流体を含むことを必要としない。反応剤流は混合地点に入る前に望ましい温度に加熱され得る。さらに、2種以上の反応流が混合地点の前で混合され得る。混合される反応流の数は2～5又はそれより大であり得る。混合時間、 t_{mix} 、は1秒～15分で変わり得る。反応剤流の1種以上は不活性材料および／又は触媒、および／又は播種材料および／又は酸又は塩基の種を含み得る。

【0042】

好適な態様において、1種以上の流体が過熱されて混合ゾーン中で温度勾配を引き起す。

反応剤の流速は、製造プロセスの間は一定であってよく又は変化してよい。さらに、複数の反応剤流が異なる流速を有してよい。2つの流量系を持つ特別の態様においては、反応剤流1の流速である、F1は反応剤2の流速である、F2よりも大幅に大きく、例えばF1 > > F2である。2種の流速は制御された方法で、例えば、F1 > > F2又はF1 > F2又はF1 = F2又はF2 > F1又はF2 > > F1に変えられ得る。複数の流系において、個々の流れの流速は望ましい製造プロセス条件に依存して変えられ得る。

【0043】

混合工程において、さらに良好なそして均一なおよび／又は迅速な混合をもたらし得る追加的なマイクロ波が含まれ得る。

反応は工程の混合地点でも後でも同様に開始され得る。反応は所定の時間、 t_{react} の間継続してそして t_{mix} および t_{react} は同一であり得る。1つの態様において、全反応時間は、5分を越えず、そして好適には90秒未満まで、例えば0.1～30秒の範囲であり得る。

【0044】

反応時間の間に、混合地点1から得られた反応混合物は混合地点の後に制御された方法で加熱および／又は冷却され得る。加熱および／又は冷却の処理は反応時間の間、任意の地点に配置され得る。さらに、反応混合物は、低温又は中温での異なるエネルギー障壁を克服するために役立ち得るマイクロ波を用いて処理され得る。マイクロ波は異なる結晶方向の形成を制御するのに役立ち得てそして構造および粒度特性を高め得る。マイクロ波処理は反応時間の任意の地点で含まれ得る。本発明の方法が工程の間にマイクロ波処理を含む場合、マイクロ波の強度は工程の異なる場所で異なり得る。

【0045】

1種以上の反応剤および／又は触媒および／又は種結晶および／又は塩および／又は不活性材料は任意の地点で、反応時間の間、前記混合ゾーン中で加えられ得る。

反応時間の後、本発明により製造された微粒子は、工程から懸濁液として取り出され得る。懸濁液は懸濁液の特性、例えば、pH、イオン強度、安定化剤添加、およびゼータ電

10

20

20

30

40

50

位に依存して安定したもの又は沈殿物であり得る。

【0046】

好適な態様において、粒子は、混合ゾーンに再循環されそして均一なおよび／又は不均一な播種および／又は触媒材料として工程に導入され得る。他の態様において、再循環されて製造された粒子は、前記混合および反応ゾーン内で異なる材料によって塗膜され得る。

さらに、特定の態様において、粒子は、工程の開始前に塗膜容器中に配置されている基材を塗膜するために用いられ得る。基材は任意の形状、例えば、板、球、中空球、円筒、細い束および異なる形状の組合せを持つ任意の材料であつてよい。さらに、基材はキャリア材料であり得る。

10

【0047】

同様に、本発明により製造される粒子は、薄膜の製造に用いられてよい。薄膜の厚さは100nm未満であり得てそして微結晶粒度は50nm未満、例えば20nm未満、そして好適には10nm未満であり得る。

塗膜の間又は膜製造の時間の間、マイクロ波は最終製品の特性を改良するために導入され得る。塗膜および膜製造の時間、 t_{coat} は、1分より大で45分までの範囲であり得る。

【0048】

多くの用途に対する好適な態様は図3に示される複数の工程の組合せを含む。例えば、ゾル・ゲル工程は熱水処理と組み合わされ得る。先ず、ゾル・ゲル核形成に続いて熱水処理が行われ得る。ゾル・ゲルおよび熱水工程は上記説明した1つ以上の工程を含む。

20

図4は、塗膜としてのPZT(Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃)の製造によって例示される、本発明による好適な態様による多金属化合物の製造のフローチャートの略図を示す。多金属化合物は、複数の反応剤を添加するための引き続く3つの混合ゾーンを含む3工程の混合過程によって製造される。前駆体および／又は反応剤を含む複数の流体は、加圧され(図示せず)そして前記引き続く混合ゾーンへの導入の前に予熱され得る。前記引き続く混合ゾーンの間でのさらなる加熱および冷却は前記混合ゾーンの間で行われ得る。

コロイド懸濁液の形状をした同様の材料を製造するために塗布工程を除く同様のプロセス図が行われ得るということが留意されるべきである。図がさらに実例3に示される。

【0049】

図5は、図4と同様に、但しすべての前駆体および／又は反応剤は前記第1の混合ゾーン中で行われ、そしてそこでは前記混合ゾーンからの前記流体混合物がマイクロ波を用いてさらに励起されおよび／又は加熱され、そして基材への塗膜および／又は薄膜形成のために前記容器に入る前に引き続いて処理され得て、塗膜としてのPZT(Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃)の製造によって例示される、本発明の好適な態様による多金属化合物の製造のフローチャートの他の略図を示す。塗膜および／又は薄膜の形成は図の膨張弁の位置によって示されるように高圧で行われ得る。

30

コロイド懸濁液の形状をした同様の材料を製造するために、塗布工程を除く同様のプロセス図が行われ得るということが留意されるべきである。図がさらに説明に役立つ実施例4に示される。

40

【0050】

図6は、前記混合ゾーン中で3つの異なる温度と230バールの一定の圧力での本発明による方法で製造されたナノ結晶のジルコニアの実験に基づく粒度分布を示す。X線小角散乱により測定された粒度分布および同様の粒径はX線回折測定により測定された。図のように、すべての実験は2～3ナノメートル(1ナノメートル=10オングストローム)の粒度および狭い粒度分布の結果となった。さらに、平均粒径および粒度分布幅はこれらの条件では温度の増加に伴って増大することが明らかになった。実験はさらに実施例2に示される。

例えば、図3に関連して示されているように、混合ゾーン1は好適には混合ゾーンにマイクロ波を送ることによる熱の付加を含み得る。マイクロ波による流体混合物への混合お

50

および加熱の提供に適した装置 10 が図 7 a に図示されている。

【0051】

装置 10 は、製造法の工程条件に耐えることを意図した高圧流通室 10 a を含む。流通室 10 a はマイクロ波透明高圧窓 10 b を備えている。マイクロ波は、マイクロ波発生器 (MW) で生成され、波ガイド 10 c を通って転送され、そしてマイクロ波エネルギーが室 10 a を通過する流体混合物中に消散される流通室中に窓 10 b を通って導入される。消散されたエネルギーは、流体混合物中の温度上昇、- 又は温度の維持をもたらし- そして同様に流体混合物中で起こり、その結果予め決めた特性を持つナノサイズ材料を得るために低温の利用を可能とする、化学反応の促進をもたらし得る。さらに、本発明の態様による加熱のためのマイクロ波の適用は、その結果多くの問題、例えば従来技術に関連している閉塞を解決しつつ、そしてその結果予め決めた特性を持ったナノサイズ材料の従来技術よりもさらに制御可能な製造をもたらして、非常に早いそして制御可能な加熱を可能とする。

10

【0052】

図 7 aにおいて、装置 10 は 2 つの入口と 1 つの出口を持って示されている。しかしながら、図 1 に示される態様に一致させるためにさらなる入口、例えば 4 つが備えられてよい。装置 10 は、本発明の製造法における他の工程、例えば、追加の反応剤が混合地点 1 からの出口に加えられる図 1 の混合地点 2 で使用されてよい。

図 7 b は、図 7 a のものと類似の装置 12 を示す。MW、流通室 12 a、窓 12 b および波ガイド 12 c はすべて図 7 a の対応するものと全く等しいが、装置 12 は 1 つだけの入口を含有している。1 つだけの入口を持つ装置 12 は、本発明に従って用いられる熱交換器そして特にその内で加熱器と呼ばれる図 1 ~ 5 で示される熱交換器との組合せで、又は熱交換器に置き換えて適用可能である。

20

【実施例】

【0053】

実施例 1

TiO₂ の連続製造

本発明によるナノ結晶 TiO₂ の懸濁液が図 1 に示されるプロセス図を利用して製造された。

水中に 0.1 M の NH₄OH を 5 重量 % 含有するイソプロパノール (Tc = 235.6 、そして P_c = 53.7) が流体 1 として用いられ、そして流体 2 はイソプロパノール中チタンイソプロポキシド (ACROS 98%) の 0.1 M 溶液であった。混合前に、10 ml / 分の流体 2 が 300 バールに加圧され、そして 175 の温度に加熱され、そして 10 ml / 分の流体 1 が 300 バールに加圧され、そして 320 の混合物温度を得るために 432 の温度に加熱された。流体混合物の pH は 9.5 に測定された。入口パイプ中の速度の混合後の速度に対する比は 4 であった。

30

【0054】

流体混合物は弁を通って膨張される前に熱交換器中で冷却された。

粉末 X 線回折は 11 nm ± 3 nm の結晶粒度を有するアナターゼチタニアの完全結晶生成物が生成したことを示した。粉末 X 線回折による粒径は、X 線小角散乱により確認され 12 nm の粒径という結果になった。

40

【0055】

実施例 2

ジルコニアの連続製造

本発明によるナノ結晶性ジルコニアの懸濁液が図 1 に示されるプロセス図を利用して製造された。

蒸留水が流体 1 として用いられ、そして水中 0.1 M のジルコニアアセテートの溶液が流体 2 として用いられた。両液が混合前に 230 バールの温度に加圧された。流体 1 の流速は 15 ml / 分であり、そして流体 2 の流速は 5 ml / 分であった。

流体 2 は混合前に 50 の温度に予備加熱され、そして流体 1 は 300 ~ 450 の範囲

50

の混合ゾーン中の温度を得るために、410～620 の範囲の温度に予備加熱された。

【0056】

結果は図6に示される。図のナノ結晶性ジルコニアのやなぎの細枝のように、数ナノメートルの直径のものがすべての温度に対して製造された。さらに、平均粒径および粒径分布幅のいずれも温度とともに増加することが明らかである。

粉末X線回折は、3つの温度すべてで生成したジルコニアが完全結晶性であったことそして臨界温度未満の温度では正方相が生成し、臨界温度近く(375)で正方相と単斜相の混合物が生成し、そして高温では単斜相がほとんどであることを示した。

それ故に、ナノサイズ材料の特性は、操作条件の適切な選択によって制御され得る。

【0057】

説明例1

混合結晶相を持つTiO₂の製造

混合結晶相を含むナノサイズ材料は多くの実用的用途にとって重要である。本発明の態様により、そのような混合結晶相は、同じ金属酸化物生成物中に異なる結晶相を得るために2種以上の金属アルコキシド、金属窒化物、金属硫酸塩又は金属塩を含む前駆体から製造され得る。異なる結晶相は特定の金属前駆体から合成され得る。例えば、チタンイソプロポキシドとアミノチタンシュウ酸塩の混合物の使用は、アナターゼヒルチルとの混合物をもたらし、一方、アミノチタンシュウ酸塩は低温でのルチルの合成に用いられ得る。

【0058】

説明例2

安定化および/又はドープされた金属酸化物

ドープされた金属酸化物および/又は安定化された金属酸化物は、多くの技術的用途、例えば、光触媒又は固体酸化物燃料電池にとって重要である。そのようなドープされた又は安定化された金属酸化物は本発明により流体2中に又は別の反応剤流である、反応剤流3中の前記ドープする金属のための前駆体を導入することによって製造され得る。

【0059】

説明例3

PZT塗膜 - 3工程混合

PZT(Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃)塗膜は、本発明により図4に示される3工程の混合過程を経て製造され得る。反応剤流1は、混合地点1に入る前に予熱されたチタニア前駆体、例えばチタンイソプロポキシドであり得る。反応剤2は、混合地点に入る前に予熱されたジルコニア前駆体、例えばジルコニウムn-プロポキシドであり得る。同様に、反応剤流1と反応剤流2とは、本発明の他の態様により混合地点1に入る前に混合され得る。同様に、1種以上のキレート配位子および/又は安定化剤および/又は触媒がゾルを安定化するために混合地点1中に導入され得る。反応剤流3は混合地点2に入る前に予熱された鉛前駆体、例えば酢酸鉛であってよい。反応剤流1～3は同じ溶媒を含むか又は1種以上の流れは異なる溶媒を含み得る。混合地点の後では、安定なゾルが生成され得てそして安定化剤、例えばジエタノールアミンが用いられ得る。同様に酸が導入され得る。ZrとTiとの間の化学量論比、x、は反応剤流の流量および濃度を制御することにより変えられ得る。

【0060】

反応物および混合ゾーン中の温度は、500未満、好適には100～375の範囲であり得る。圧力は流体の臨界点より高く、好適には100～450バールの範囲内であり得る。反応と混合の全時間は、90秒未満であり得てそして好適には45秒未満であり得る。反応と混合の間、マイクロ波処理が適用され得る。マイクロ波は結晶化温度を下げると同様に最終生成物の特性を安定化させ得る。

混合と反応の時間の間に生成した粒子は予め組み込んだ基材を塗膜するために用いられ得る。塗膜処理は、塗膜容器内で行われ得てそしてマイクロ波処理を含み得る。塗膜は200nm未満の、そして好適には狭い結晶粒度分布を持つ20nm未満の微結晶粒度で50nm未満の厚さを有し得る。

10

20

30

40

50

【0061】

説明例4

P Z T 塗膜 - 1 工程混合

P Z T 塗膜および膜が、本発明によりそして説明例3に説明されるが、しかしながらすべての前駆体の混合が図5に図示されるように1つの工程で行われて、製造され得る。

【0062】

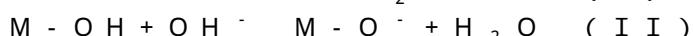
説明例5

ゼータ電位およびpHの制御による流体中のナノサイズ材料の安定化

電解質に溶解した固形粒子は、表面に特定のイオン、例えば、-COOH、OSO₃H、そしてNH₂を吸着しそしてその際にゼータ電位として実験的に測定される電位に引き上げられる。表面の基は酸又は塩基のいずれかと反応して安定化電荷を提供し得る。コロイドの安定性はゼータ電位と関係しそしてゼータ電位として少なくとも±30~±50mV(絶対尺度)が安定な懸濁液、溶液又はスラリーを得るために必要とされる。

【0063】

含水金属酸化物の表面の電気化学は複雑であるが一般的には水素イオンとヒドロキシリオンが含水金属酸化物ゾルの電位を決定する。



溶液のpHは、粒子の安定性に大きな影響を有しそして特定のpHでは正味荷電はゼロである。この点が‘荷電ゼロ点’、zpc.と名前を付けられている。pH > zpc.では、式(II)が支配的であり微粒子はマイナスに帯電していて、一方pH < zpc.では式(I)が支配的であり微粒子はプラスに帯電している。酸化物のゼータ電位は低pHではプラスで高pHではマイナスである。

【0064】

ゼータ電位はzpc.からのpHの偏差およびゼータ電位は溶液中に存在する逆の帶電イオンを引き付けるという事実に依存する。それ故、ゼータ電位は電解質濃度に関連していてそして二酸化チタンにとってゼータ電位は例えばKC1濃度の増加につれて減少する。

二酸化チタンのルチル相に対するzpc.は6.0であり、一方アナターゼに対するzpc.は低pHにある。同様に、zpc.は微粉末に含まれる純度および分散剤に依存する。界面活性剤、キレート化剤又は他の安定化剤が存在すると、それらの吸着作用が表面電荷を決め得る。

【0065】

製造された微粒子又はコロイドの安定性に影響を与える他に、本発明による多くの重要な反応が酸又は塩基触媒されそしてその際に前記ナノサイズ生成物の前記製造過程の間にpHを制御することが重要である。ゾル-ゲル反応によるシリカゲルおよび又は微粒子の製造は微粒子の形成の間にpHを制御する重要性を示す実例である。シリカのゾル-ゲル製造過程の加水分解と縮合の両方が酸又は塩基触媒され得る。2つの組合せは最適であり得る。最終生成物の特性は用いられる触媒に依存して変えられ得る。同様の考慮すべき事項が本発明による幅広い遷移金属酸化物の製造にとって重要であると信じられている。

【0066】

本発明の多くの態様において、混合ゾーン中の流体のpHおよび/又はゼータ電位は、流体1および/又は流体2への酸および/又は塩基の添加によって制御されるおよび/又は前記混合ゾーンへの導入の前の流体1および/又は流体2の電解質濃度を制御することにより制御される。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】図1は、本発明の好適な態様のフローチャートの略図を示す。

【図2】図2は、本発明の好適な他の態様のフローチャートの略図を示す。

【図3】図3は、本発明の好適な他の態様のフローチャートの略図である。

10

20

30

40

50

【図 4】図 4 は、本発明による好適な態様による多金属化合物の製造のフロー チャートの略図である。

【図 5】図 5 は、本発明の好適な態様による多金属化合物の製造のフロー チャートの他の略図である。

【図 6】図 6 は、本発明による方法で製造されたナノ結晶のジルコニアの実験に基づく粒度分布を示す。

【図 7 a】図 7 a は、マイクロ波による流体混合物への混合および加熱の提供に適した装置 10 を示す。

【図 7 b】図 7 b は、図 7 a のものと類似の装置 12 を示す。

【図 1】

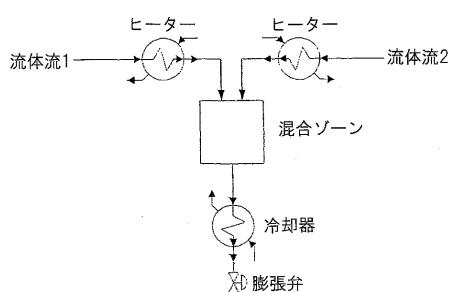


Fig. 1

【図 2】

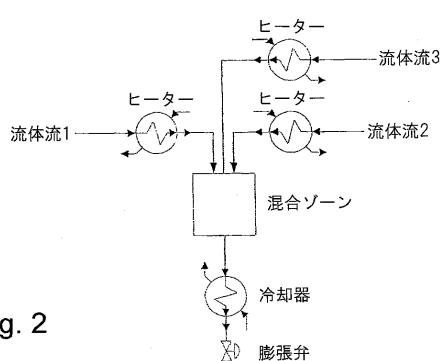


Fig. 2

【図 3】

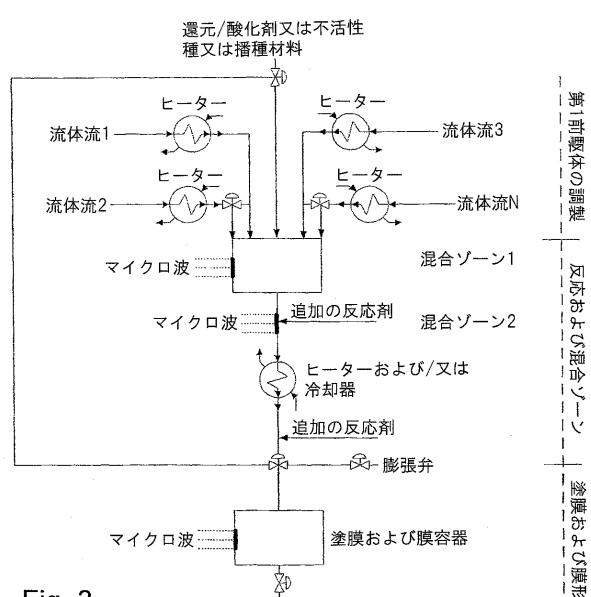


Fig. 3

【図 4】

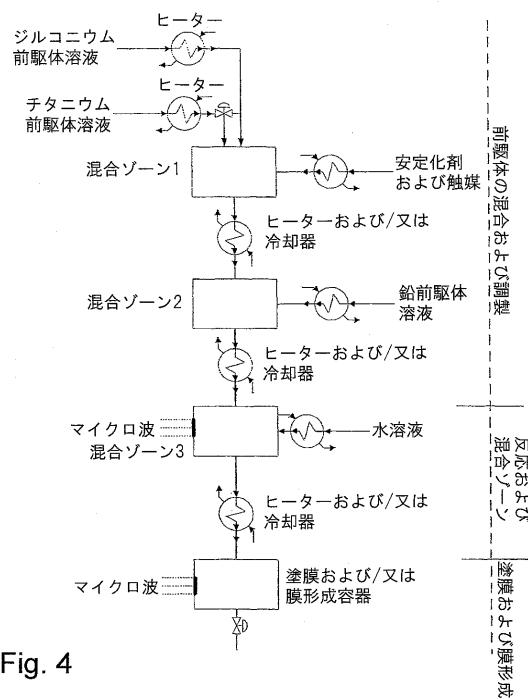


Fig. 4

【図 5】

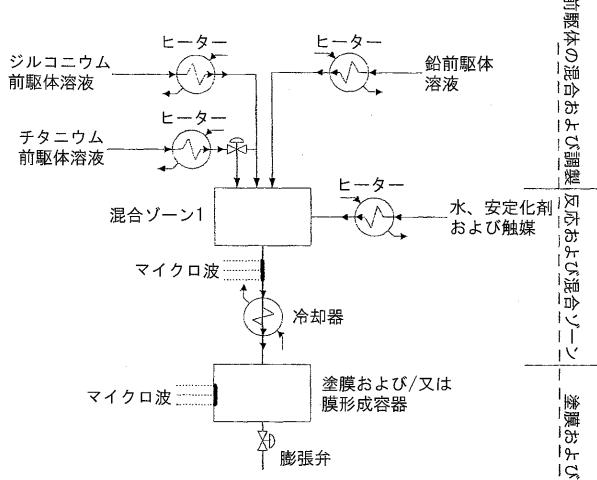


Fig. 5

【図 6】

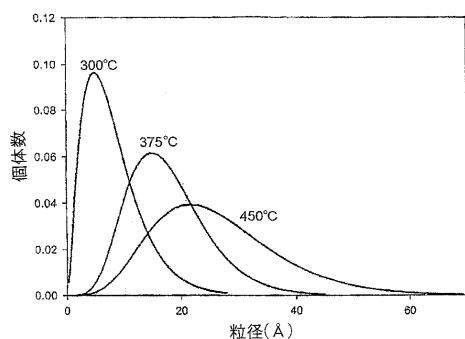


Fig. 6

【図 7 b】

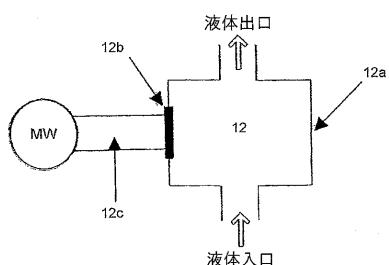


Fig. 7b

【図 7 a】

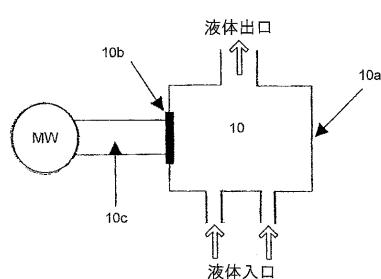


Fig. 7a

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月19日(2007.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノサイズ材料が半連続式又は連続式に製造される方法であって、下記の工程：

- 第1流体を加圧し、そして前記第1流体をその臨界温度より高い温度に加熱すること、
- 第2流体を加圧し、そして少なくとも1種の前駆体および／又は反応剤を含む前記第2流体を第1温度未満で且つ前記前駆体および／又は反応剤の熱分解温度未満の第2温度まで加熱すること、そして
- 前記前駆体および／又は反応剤を予め決めた特性を持つナノサイズ材料に転化させる温度の流体混合物を提供するため、第1混合ゾーン内で第1流体と第2流体との混合を制御すること、
- 流体が混合ゾーン内にある間は、予め決めた反応時間、前記流体混合物を前記温度に維持すること、
- 前記流体混合物を100℃未満の温度に冷却すること、
- 前記流体混合物を1つ以上の工程で膨張させること

を含み、該方法において、

- 生成した材料を液体混合物内で懸濁状態に保つために前記ナノ材料を含む前記液体混合物のゼータ電位が-20mV~-65mVの範囲又は20mV~65mVの範囲であるように前記液体混合物のゼータ電位が制御され、混合液体のゼータ電位の制御は酸および／又は塩基の添加による前記液体混合物のpH値の制御によって行われそして／又は前記液体混合物内に存在する電解質の濃度の制御によって制御され、

- 前記第1混合ゾーンの上流の複数の液体の平均速度の前記第1混合ゾーン中の平均速度に対する比(V/Vmix)が少なくとも8である、

ナノサイズ材料の製造のための合成方法。

【請求項2】

前記第1混合ゾーンの上流の複数の流体の平均速度の前記第1混合ゾーン中の平均速度に対する比(V/Vmix)が少なくとも16である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第1混合ゾーンの上流の流体の平均速度が、問題の流体流の体積流量を流体が混合ゾーンに通過して入る混合ゾーンへの入口の断面積で割ったものとして測定される請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記混合ゾーン内の平均速度が混合ゾーンを通過する全体積流量を混合ゾーンの特性断面積で割ったものとして測定され、この特性断面積が典型的には、

- 一定した断面積を有するチューブ形状の混合ゾーン、例えばシリンダー形状の混合ゾーンの、底面の面積、
- ロート形状の混合ゾーンの、流体が混合ゾーンに入るところの面積と混合流体が混合ゾーンを出るところの面積との平均値、
- ベンチュリー形状の混合ゾーンの、収縮部前の断面積、

である請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

混合ゾーンを通過する全体積流量と混合ゾーンの体積との比が1/sより大、例えば2/sより大きく、好適には5/sより大きく、例えば10/sより大きい請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記の加熱および／又は転化がマイクロ波による加熱および／又は励起を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記複数の流体の少なくとも1つが、生成した前記ナノ材料を含む流体混合物との熱交換によって少なくとも部分的に加熱され、よって、生成した前記ナノサイズ材料を含む前記流体混合物の冷却をもたらす請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記流体混合物の前記冷却が、前記の第1冷却工程に続いてさらなる冷却工程を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

予め決めた特性値を持つナノサイズ材料が、前記第1混合ゾーン内の圧力および温度の制御によって得られる請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ナノサイズ材料の予め決めた特性値が、結晶粒度および／又は結晶化度および／又は結晶相および／又は結晶粒度分布および／又は、結晶組成、および／又は結晶形状を制御することを包含する請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

酸および／又は塩基の添加が、混合前の第1流体および／又は第2流体になされる請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

前記流体混合物中に存在する電解質濃度の制御が、混合前の第1流体および／又は第2流体への1種以上の電解質の添加によってなされる請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 13】

前記流体混合物を予め決めた反応時間で前記温度で維持することが、混合ゾーン内の混合流体について実質的均一温度が得られるような方法で前記の混合ゾーン内の混合流体に熱を添加することを含む請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 14】

混合ゾーン内の流体にマイクロ波を当てるこことによって熱が加えられる請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記第2流体が、前記の転化のための少なくとも1種の前駆体および／又は反応剤であるかおよび／又は含む請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 16】

前記流体混合物の圧力が、100～1000バールの範囲、例えば150～500バールの範囲、そして好適には150～350バールの範囲、例えば150～300バールの範囲である請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 17】

流体混合物の圧力が、前記ナノサイズ材料の形状およびモルフォロジーを制御するために用いられる請求項1～16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 18】

前記第1流体が、前記第1混合ゾーンに入る前に少なくとも450の温度、例えば少なくとも500の温度に、そして好適には少なくとも550の温度、例えば少なくとも600に加熱され、そして前記第2流体を最高250の温度に、例えば最高200に加熱し、そして前記第1混合ゾーン中での高速混合と予め決めた温度を得るために前記流体流の質量流量比が制御される請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 19】

前記第1混合ゾーン中の温度が100～600の範囲、例えば100～500の範囲、そして好適には150～450の範囲、例えば150～400の範囲、そしてさ

らに好適には 175 ~ 400 の範囲、例えば 250 ~ 400 の範囲内である請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 混合ゾーン中の温度が 100 より高い、例えば 150 より高い、そして好適には 200 より高い、例えば 250 より高い、そしてさらに好適には 300 より高い、例えば 350 より高い請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記ナノサイズ材料を製造するための前記予め決めた反応時間が 0.01 秒 ~ 5 分、例えば 0.1 秒 ~ 2 分の範囲、そして好適には 5 秒 ~ 1 分、例えば 5 秒 ~ 30 秒の範囲そしてさらに好適には 10 秒 ~ 25 秒の範囲、例えば 10 ~ 20 秒の範囲である請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記前駆体および / 又は反応剤の濃度が、流体混合物中、0.001 ~ 30 mol / l の範囲、例えば 0.01 ~ 20 mol / l の範囲、そして好適には 0.1 ~ 10 mol / l の範囲、例えば 0.2 ~ 10 mol / l の範囲、そしてさらに好適には 0.5 ~ 5 mol / l の範囲である請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

流体混合物の pH 値が、6 未満、例えば 5 未満、そして好適には 4 未満、例えば 3 未満、そしてさらに好適には 2.5 未満、例えば 2 である請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

流体混合物の pH 値が、8 より大きい、例えば 9 より大きい、そして好適には 10 より大きい、例えば 10.5 より大きいそしてさらに好適には 11 より大きい、例えば 12 より大きい請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

前記前駆体および又は反応剤が、水、アンモニア、ヒドラジン、金属 / および又は半金属アルコキシド、金属および / 又は半金属アセテート、金属および / 又は半金属シウ酸塩、金属および / 又は半金属アセトナート、例えば金属および又は半金属アセチルアセトナート、例えば金属および / 又は半金属ヘキサフルオロアセチルアセトナート、金属塩および / 又は半金属塩、金属および / 又は半金属硫酸塩、金属および / 又は半金属硝酸塩、および / 又は金属および / 又は半金属炭酸塩、それら複数の組合せの中から選択される請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

前記転化が、熱分解および / 又は 1 つ以上の化学反応によって引き起こされる請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記流体が、水素、水、アルコール、アンモニア、二酸化炭素、ヒドラジン、エーテル、エステル、5 ~ 20 の炭素原子を有するアルカン、5 ~ 20 の炭素原子を有するアルケンおよびそれらの混合物の中から選択されるおよび / 又は含む請求項 1 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

前記反応が、少なくとも 1 種のゾル - ゲルタイプの反応を含む請求項 1 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

前記前駆体および / 又は反応剤が、少なくとも 1 種のアルコキシドを含む請求項 1 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記前駆体および / 又は反応剤が、水を含む請求項 1 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

水と前記 1 種以上の前駆体との割合が、1 ~ 3 5 の範囲、例えば 1 . 5 ~ 1 5 の範囲、そして好適には 2 ~ 1 5 の範囲、例えば 3 ~ 1 5 の範囲そしてさらに好適には 4 ~ 1 2 の範囲、例えば 5 ~ 1 9 の範囲である請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記流体の 1 種が、それに分散又は懸濁したナノサイズ微粒子材料を含む請求項 1 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記ナノサイズ材料が分散した又は懸濁した材料が、本方法により製造されそして前記第 1 混合地点に再循環される請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

予め加熱された第 3 流体が導入されそして前記第 1 流体および第 2 流体を含む前記流体混合物と混合される請求項 1 ~ 3 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記第 3 流体が安定化剤および / 又は触媒および / 又は他の前駆体および / 又は反応剤を含む請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記第 3 流体の前記導入が、前記第 1 流体と前記第 2 流体との混合のための前記第 1 混合ゾーン中で行われる請求項 3 4 又は 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

1 種以上のさらなる流体が前記第 1 混合地点の下流の地点で導入され、その際前記流体がさらに 1 種以上の前駆体および / 又は反応剤を含む請求項 1 ~ 3 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記加熱および / 又は転化の少なくとも一部が、マイクロ波による励起および / 又は加熱を含む請求項 1 ~ 3 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記第 1 混合地点および / 又は第 2 混合地点および / 又は第 3 混合地点の後の加熱が、マイクロ波を用いた加熱により少なくとも部分的に行われる請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

形成された前記ナノ材料の結晶化度が 3 0 % より大きく、例えば 5 0 % より大きく、そして好適には 6 0 % より大きく、例えば 7 0 % より大きく、そしてさらに好適には 8 0 % より大きく、例えば 9 0 % より大きい請求項 1 ~ 3 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記ナノ材料が、3 0 ナノメートル未満、例えば 2 5 ナノメートル未満、そして好適には 2 0 ナノメートル未満、例えば 1 5 ナノメートル未満そしてさらに好適には 1 0 ナノメートル未満、例えば 5 ナノメートル未満の平均粒径を有する請求項 1 ~ 4 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 2】

ナノ材料が球、中空球、シリンダー、針、線、管、二重壁および / 又は多重壁の管、フレーク、ひし形構造体の形態である請求項 1 ~ 4 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記ナノ材料が、コア - シェル構造を含む請求項 1 ~ 4 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記ナノ材料が、コロイド懸濁液の形態である請求項 1 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 5】

コロイド懸濁液が製造され、そしてその際に前記コロイド懸濁液中の前記ナノ材料の濃度が 3 0 重量 % 以下、例えば 2 0 重量 % 以下、そして好適には 1 0 重量 % 以下、例えば 5 重量 % 以下である請求項 1 ~ 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 6】

コロイド懸濁液が製造され、そしてその際に前記コロイド懸濁液中の前記ナノ材料の濃度が0.1重量%より大きく、例えば0.5重量%より大きく、そして好適には1重量%より大きく、例えば5重量%より大きい請求項1～4 5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記ナノ材料が、1種以上の酸化物および／又は1種以上の水酸化物および／又は1種以上の窒化物および／又は1種以上のオキソ窒化物および／又は1種以上の炭化物および／又は1種以上の硫化物又はそれらの組合せを含む請求項1～4 6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記ナノ材料が、1種以上の金属および／又は半金属を含む請求項1～4 7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記ナノ材料が、元素：Ti、Zr、Al、Si、Zn、Ge、Ba、Sr、Fe、Ni、Co、Yt、Ce、Bi、Te、Se、Sc、Au、Ag、Pd、Pt、Pb、Ruの1種以上およびそれらの組合せを含む請求項1～4 8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記ナノ材料が、チタン酸塩および／又はジルコン酸塩を含む請求項1～49のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5 1】

ナノ材料が好適には流体中に懸濁している請求項1～5 0のいずれか1項に記載の方法によって得られるナノサイズ材料。

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|---|-----------|--|-----------------------|---|--|---------|---|--|---------|
| | | | | International application No PCT/DK2006/000706 | | | | | | | | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J13/00 B01J13/02 C01G1/02 C01G23/047 C01G25/00 C01G25/02 C23C18/12 | | | | | | | | | | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C01G C23C | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> <tr> <td>X</td> <td>T. ADSCHIRI, Y. HAKUTA AND K. ARAI: "Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions" IND. ENG. CHEM. RES., vol. 39, 2000, pages 4901-4907, XP002424714 abstract page 4901 - page 4906; figures 3-6,8,9,14; table 2 ----- US 5 433 878 A1 (ARAI KUNIO [JP] ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) abstract column 4, line 45 - line 68; figure 1 column 9, line 11 - line 19 ----- -/-</td> <td>1-48,64</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td></td> <td>1-48,64</td> </tr> </table> | | | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | T. ADSCHIRI, Y. HAKUTA AND K. ARAI: "Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions" IND. ENG. CHEM. RES., vol. 39, 2000, pages 4901-4907, XP002424714 abstract page 4901 - page 4906; figures 3-6,8,9,14; table 2 ----- US 5 433 878 A1 (ARAI KUNIO [JP] ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) abstract column 4, line 45 - line 68; figure 1 column 9, line 11 - line 19 ----- -/- | 1-48,64 | X | | 1-48,64 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | |
| X | T. ADSCHIRI, Y. HAKUTA AND K. ARAI: "Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions" IND. ENG. CHEM. RES., vol. 39, 2000, pages 4901-4907, XP002424714 abstract page 4901 - page 4906; figures 3-6,8,9,14; table 2 ----- US 5 433 878 A1 (ARAI KUNIO [JP] ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) abstract column 4, line 45 - line 68; figure 1 column 9, line 11 - line 19 ----- -/- | 1-48,64 | | | | | | | | | | | |
| X | | 1-48,64 | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | | | | | | | | | | | | |
| "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report | | | | | | | | | | | |
| 13 June 2007 | | 25/06/2007 | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Veríssimo, Sónia | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/DK2006/000706 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 783 921 A2 (YAMASAKI NAKAMICHI [JP]; YKK CORP [JP]) 16 July 1997 (1997-07-16) abstract column 4; claims 1-12; figures 1,2 | 1-48,64 |
| X | W. YU, W. TU AND H. LIU: "Synthesis of nanoscale platinum colloids by microwave dielectric heating" LANGMUIR, vol. 15, 1999, pages 6-9, XP002424715 | 64 |
| A | the whole document | 1-48 |
| X | HERTZ ET AL: "Synthesis and encapsulation of yttria stabilized zirconia particles in supercritical carbon dioxide" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, no. 7, 23 February 2005 (2005-02-23), pages 1195-1203, XP005277373 ISSN: 0955-2219 | 64 |
| A | the whole document | 1-48 |
| X | WO 03/048403 A (CT DE RECH S METALLURG ASBL CE [BE]; LE CRAZ SEBASTIEN [BE]) 12 June 2003 (2003-06-12) paragraphs [0021] - [0024], [0028] - [0031], [0039] - [0041], [0047], [0048], [0050], [0054], [0059]; claims 1,3-6,10-12,23,24 | 49-63 |
| X | US 2004/228967 A1 (LEUNG ROGER [US] ET AL) 18 November 2004 (2004-11-18) paragraphs [0008], [0009], [0021], [0048], [0053]; claims 1,5-9; tables 1,2 | 49-63 |
| X | J F BOCQUET, K CHHOR, C POMMIER: "A new TiO ₂ film deposition process in a supercritical fluid" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 70, 1994, pages 73-78, XP002436561 abstract paragraphs [0001], [0002], [0005]; table 1 | 49-63 |
| X | J I BRAND, D R MILLER: "Ceramic Beams and thin film growth" THIN SOLID FILMS, vol. 166, 1988, pages 139-148, XP002436562 abstract paragraphs [0001] - [0003] | 49-63 |
| | -/- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DK2006/000706

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple Inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

1-64

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/DK2006 /000706

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-48, 64

A synthesis method for producing a nano-sized material (cl. 1-48) and a nano-sized material (cl. 64);

2. claims: 49-63

A method of depositing nano-materials suspensioned in a fluid (cl. 49-63);

3. claims: 65-68

An apparatus (cl. 65-68).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/DK2006/000706 |
|---|

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|----|------------------|--|---|--|--|
| US 5433878 | A1 | | | NONE | | |
| EP 0783921 | A2 | 16-07-1997 | DE DE JP JP US | 69706894 D1 69706894 T2 3484025 B2 9249417 A 5910298 A | | 31-10-2001 04-04-2002 06-01-2004 22-09-1997 08-06-1999 |
| WO 03048403 | A | 12-06-2003 | AU BE BR CA EP JP KR | 2002335945 A1 1014525 A3 0213920 A 2465273 A1 1451383 A1 2005513258 T 20050039747 A | | 17-06-2003 02-12-2003 19-04-2005 12-06-2003 01-09-2004 12-05-2005 29-04-2005 |
| US 2004228967 | A1 | 18-11-2004 | | NONE | | |
| WO 2005123980 | A | 29-12-2005 | DE EP. KR | 102004030104 A1 1759037 A2 20070026623 A | | 12-01-2006 07-03-2007 08-03-2007 |
| WO 2007013881 | A | 01-02-2007 | | NONE | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L,A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 イベルセン,ステーン ブルメルステット

デンマーク国,デーコー-2950 ベトベク,ゲンゲフスバイ 117

(72)発明者 イエンセン,ヘンリク

デンマーク国,デーコー-2000 フレデリクスベルウ,1.テホ,ダルガス ハーベ 14

F ターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CD04 CD07

4G048 AA02 AB02 AD04 AD06 AE08

4G075 AA24 AA27 AA33 AA35 AA61 BA05 CA02 CA03 CA26 CA54
CA65 DA01