

(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2006-508885

(P2006-508885A)

(43) 公表日 平成18年3月16日(2006.3.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1G 23/07 (2006.01)</b>	CO1G 23/07	4G047
<b>BO1J 19/00 (2006.01)</b>	BO1J 19/00	4G075
<b>B82B 3/00 (2006.01)</b>	B82B 3/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2004-557698 (P2004-557698)  
 (86) (22) 出願日 平成15年12月1日 (2003. 12. 1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年7月28日 (2005. 7. 28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2003/001881  
 (87) 国際公開番号 W02004/052778  
 (87) 国際公開日 平成16年6月24日 (2004. 6. 24)  
 (31) 優先権主張番号 10/313, 506  
 (32) 優先日 平成14年12月6日 (2002. 12. 6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

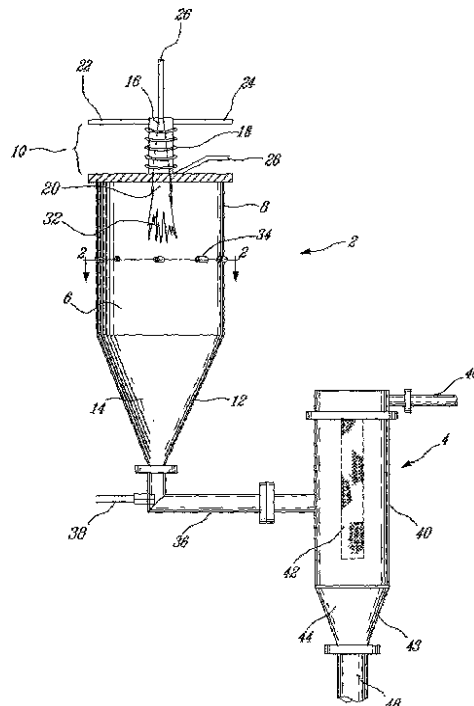
(71) 出願人 503389611  
 テクナ・プラズマ・システムズ・インコー  
 ポレーテッド  
 カナダ・ケベック・J1L・2T9・シャ  
 ーブルック・インダストリアル・プールバ  
 ード・2935  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物ナノ粉末のプラズマ合成ならびにそのための装置

(57) 【要約】

本発明は、金属化合物蒸気から金属酸化物ナノ粉末を合成するための方法および装置に関するものである。特に、 $TiCl_4$  蒸気から  $TiO_2$  ナノ粉末を合成するための方法および装置を開示する。金属化合物蒸気は、誘導RFプラズマ内において、酸化性ガスと反応し、これにより、金属酸化物蒸気を形成する。この金属酸化物蒸気は、大きな乱流強度を有したガスクエンチ領域内において急冷され、これにより、粒子成長プロセスを停止させて、公知方法において得られる金属酸化物粒子のサイズと比較して、金属酸化物粒子のサイズを実質的に低減することができる。金属化合物蒸気は、また、ドーピング剤と反応することによって、ドーピングされた金属酸化物ナノ粉末を形成することができる。加えて、本発明においては、コーティングされた金属酸化物ナノ粉末を形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属化合物蒸気から金属酸化物ナノ粉末を合成するための方法であって、  
高周波電磁界内にわたって動作ガスを通過させることにより、誘導プラズマジェットを生成し；

前記金属化合物蒸気と前記誘導プラズマジェットとを、反応炉の軸方向第 1 端部を通して導入し、これにより、前記プラズマジェットが、前記金属化合物蒸気を反応温度へ到達させて、前記金属化合物蒸気を前記動作ガスと反応させ、これにより、ナノサイズの金属酸化物粒子を生成し；

前記反応炉内において前記軸方向第 1 端部よりも下流側に配置されたクエンチ領域内において、前記ナノサイズ金属酸化物粒子を急冷し、これにより、前記ナノサイズ金属酸化物粒子どうしの成長プロセスを停止させ、これにより、金属酸化物ナノ粉末を生成し；

前記クエンチ領域の下流側において前記金属酸化物ナノ粉末を収集する；  
という方法であって、

この場合に、a) 前記金属酸化物を、十分な大きさの放電容積を有しかつ前記反応炉内において十分な長さの滞留時間を有した前記誘導プラズマと反応させることと、b) 得られた前記ナノサイズ粒子を前記クエンチ領域内において急冷し、これにより、前記金属酸化物粒子のサイズを制御することと、を行うことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の方法において、  
前記ナノサイズ金属酸化物粒子を、 $10^6$  / s という冷却速度でもって急冷することを特徴とする方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の方法において、  
前記反応温度を、1500 と 3000 との間の温度とし、  
前記急冷後における前記ナノサイズ金属酸化物粒子の温度を、100 と 500 との間の温度とすることを特徴とする方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 記載の方法において、  
前記高周波電磁界を、ラジオ波周波数の高周波電磁界とすることを特徴とする方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の方法において、  
前記高周波電磁界を、自己維持型誘導プラズマ放電のための最小パワーレベルを誘導コイルに対して印加することによって形成し、

前記最小パワーレベルを、前記動作ガスと、圧力と、前記高周波電磁界の周波数と、に基づいて決定することを特徴とする方法。

## 【請求項 6】

請求項 5 記載の方法において、  
前記最小パワーレベルを、少なくとも 30 kW とすることを特徴とする方法。

## 【請求項 7】

請求項 5 記載の方法において、  
前記周波数を、3 MHz とすることを特徴とする方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載の方法において、  
前記クエンチ領域内において、大きな乱流強度を引き起こすことを特徴とする方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 記載の方法において、  
前記クエンチ領域内において、少なくとも、20 ~ 30 % という乱流強度を引き起こすことを特徴とする方法。

## 【請求項 10】

10

20

30

40

50

請求項 1 記載の方法において、

前記クエンチ領域を、圧縮クエンチガスからなる強力な流れを前記誘導プラズマジェット内に注入することにより、引き起こすことを特徴とする方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の方法において、

前記圧縮クエンチガス流を、100 m/s という速度でもって注入することを特徴とする方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 記載の方法において、

前記圧縮クエンチガスを、エアと酸素と窒素とからなるグループの中から選択されたものとすることを特徴とする方法。 10

【請求項 1 3】

請求項 1 0 記載の方法において、

前記圧縮クエンチガスを、前記誘導プラズマジェットに対して径方向成分と接線方向成分との双方を有した方向に沿って、前記プラズマ内に導入し、これにより、クエンチガスからなる乱流を形成することを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 記載の方法において、

前記動作ガスを、前記高周波電磁界に曝されたときにイオン化し得るものとし、かつ、前記金属酸化物の存在下において不活性なものとすることを特徴とする方法。 20

【請求項 1 5】

請求項 1 記載の方法において、

前記動作ガスを、イオン化の容易な動作ガスとすることを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 記載の方法において、

前記金属化合物蒸気を、前記反応炉の前記軸方向第 1 端部を通して軸方向に導入することを特徴とする方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 記載の方法において、

前記金属化合物蒸気と前記誘導プラズマジェットとを前記反応炉の前記軸方向第 1 端部を通して導入する前に、これら前記金属化合物蒸気と前記誘導プラズマジェットとを予混合チャンバ内において混合することを特徴とする方法。 30

【請求項 1 8】

請求項 1 7 記載の方法において、

前記金属化合物蒸気を前記誘導プラズマジェット内へと導入する前に、ドーピング剤を前記金属化合物蒸気に対して混合し、

これにより、前記金属化合物蒸気と前記ドーピング剤とを前記反応温度において前記動作ガスに対して同時に反応させ、これにより、得られる前記ナノサイズ金属酸化物粒子の性質を変更することを特徴とする方法。

【請求項 1 9】 40

請求項 1 8 記載の方法において、

得られる前記ナノサイズ金属酸化物粒子の前記性質を、バルク特性、または、表面特性、または、バルク特性と表面特性との双方、とすることを特徴とする方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 記載の方法において、

前記ドーピング剤を、四塩化シリコンまたは塩化亜鉛とすることを特徴とする方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 7 記載の方法において、

前記金属化合物蒸気が前記動作ガスと反応した後に、前記ドーピング剤を、前記反応炉内に導入し、

これにより、前記ドーピング剤を、前記反応温度において前記動作ガスと反応させ、これにより、得られる前記ナノサイズ金属酸化物粒子の性質を変更することを特徴とする方法。

【請求項 22】

請求項 21 記載の方法において、

得られる前記ナノサイズ金属酸化物粒子の前記性質を、バルク特性、または、表面特性、または、バルク特性と表面特性との双方、とすることを特徴とする方法。

【請求項 23】

請求項 21 記載の方法において、

前記ドーピング剤を、四塩化シリコンまたは塩化亜鉛とすることを特徴とする方法。

10

【請求項 24】

請求項 1 記載の方法において、

前記反応温度において前記動作ガスと前記金属化合物蒸気との間で起こる反応を、酸化とすることを特徴とする方法。

【請求項 25】

請求項 1 記載の方法において、

前記金属酸化物ナノ粉末を収集する前に、ドーピング剤を使用して前記金属酸化物ナノ粉末をコーティングすることを特徴とする方法。

【請求項 26】

請求項 25 記載の方法において、

前記ドーピング剤を、メチルメチルアクリレートと、テフロン（登録商標）モノマーと、ジエチル亜鉛と、クロロフルオロカーボンと、金属蒸気と、からなるグループの中から選択されたものとする方法を特徴とする方法。

20

【請求項 27】

請求項 1 記載の方法において、

前記反応炉内の圧力を、400～500 Torr という範囲内とすることを特徴とする方法。

【請求項 28】

$TiCl_4$  蒸気から  $TiO_2$  ナノ粉末を合成するための方法であって、

高周波電磁界内にわたって動作ガスを通過させることにより、誘導プラズマジェットを生成し；

30

前記  $TiCl_4$  蒸気と前記誘導プラズマジェットとを、反応炉の軸方向第 1 端部を通して導入し、これにより、前記プラズマジェットが、前記  $TiCl_4$  蒸気を反応温度へ到達させて、前記  $TiCl_4$  蒸気を前記動作ガスと反応させ、これにより、ナノサイズの  $TiO_2$  粒子を生成し；

前記反応炉内において前記軸方向第 1 端部よりも下流側に配置されたクエンチ領域内において、前記ナノサイズ  $TiO_2$  粒子を急冷し、これにより、前記ナノサイズ  $TiO_2$  粒子どうしの成長プロセスを停止させ、これにより、 $TiO_2$  ナノ粉末を生成し；

前記クエンチ領域の下流側において前記  $TiO_2$  ナノ粉末を収集する；

という方法であって、

40

この場合に、得られる  $TiO_2$  ナノ粉末を、アナターゼ相が支配的なものとする方法を特徴とする方法。

【請求項 29】

請求項 28 記載の方法において、

前記動作ガスを、ヘリウムと、アルゴンと、一酸化炭素と、酸素と、エアと、これらの混合物と、からなるグループの中から選択されたものとする方法を特徴とする方法。

【請求項 30】

請求項 28 記載の方法において、

前記  $TiO_2$  ナノ粉末を収集する前に、ドーピング剤を使用して前記  $TiO_2$  ナノ粉末をコーティングすることを特徴とする方法。

50

## 【請求項 3 1】

請求項 3 0 記載の方法において、

前記ドーピング剤を、メチルメチルアクリレートと、テフロン（登録商標）モノマーと、ジエチル亜鉛と、クロロフルオロカーボンと、金属蒸気と、からなるグループの中から選択されたものとすることを特徴とする方法。

## 【請求項 3 2】

請求項 2 8 記載の方法において、

前記反応温度を、前記  $TiCl_4$  蒸気の供給速度に応じておよび前記誘導プラズマジェットのパワーに応じて、1500 と 3000 との間の温度とし、

前記急冷後における前記ナノサイズ  $TiO_2$  粒子の温度を、100 と 500 との間の温度とすることを特徴とする方法。

10

## 【請求項 3 3】

金属化合物蒸気から金属酸化物ナノ粉末を合成するための装置であって、

鉛直方向に設置された全体的にチューブ状のチャンバ部分と、このチューブ状部分の下方に取り付けられたテーパ状のチャンバ部分と、を備えてなる反応チャンバであり、前記テーパ状部分が、合成された金属酸化物ナノ粉末を収集するものとされているような、反応チャンバと；

前記チューブ状部分の上端に取り付けられた反応物混合チャンバを備えてなる誘導プラズマアセンブリであり、前記反応チャンバに対して流体連通可能なものとされ、さらに、前記反応物混合チャンバを取り囲む誘導コイルを備え、この誘導コイルが、前記反応物混合チャンバ内に高周波電磁界を生成し得るものとされ、さらに、第 1 動作ガスを受領するための第 1 導入口と、前記金属化合物蒸気を受領するための第 2 導入口と、を備え、これら第 1 および第 2 導入口が、前記チューブ状部分に対して接続されているような、誘導プラズマアセンブリと；

20

前記チューブ状部分の上端よりも下方位置において前記チューブ状部分の周縁回りに連結された複数のクエンチガスノズルであるとともに、前記反応チャンバ内にクエンチ領域を形成するための複数のクエンチガスノズルと；

を具備し、

動作時には、前記反応物混合チャンバ内において前記高周波電磁界内にわたって動作ガスを通させることにより、誘導プラズマジェットを生成し；前記金属化合物蒸気と前記誘導プラズマジェットとを、前記反応チャンバ内へと導入し；前記プラズマジェットが前記金属化合物蒸気を反応温度へ到達させて、前記金属化合物蒸気を前記動作ガスと反応させ、これにより、ナノサイズの金属酸化物粒子を生成し；前記反応炉内の前記クエンチ領域内において前記ナノサイズ金属酸化物粒子を急冷し、これにより、前記ナノサイズ金属酸化物粒子どうしの成長プロセスを停止させ、これにより、金属酸化物ナノ粉末を生成し得るものとされている、ことを特徴とする装置。

30

## 【請求項 3 4】

請求項 3 3 記載の装置において、

前記複数のクエンチガスノズルが、実質的に同一平面的に配置されていることを特徴とする装置。

40

## 【請求項 3 5】

請求項 3 3 記載の装置において、

前記複数のクエンチガスノズルが、前記上端から、5 cm ~ 30 cm だけ下方の位置に配置されていることを特徴とする装置。

## 【請求項 3 6】

請求項 3 3 記載の装置において、

前記誘導プラズマアセンブリが、第 2 動作ガスを受領するための第 3 導入口を備えていることを特徴とする装置。

## 【請求項 3 7】

請求項 3 3 記載の装置において、

50

前記反応物混合チャンバが、全体的にチューブ状であることを特徴とする装置。

【請求項 38】

請求項 37 記載の装置において、

前記第 2 導入口が、前記金属化合物蒸気を前記反応物混合チャンバ内へと同軸的に導入し得るようにして、前記反応物混合チャンバに対して連結されていることを特徴とする装置。

【請求項 39】

請求項 37 記載の装置において、

前記第 2 導入口が、前記金属化合物蒸気を前記反応物混合チャンバ内へと径方向に導入し得るようにして、前記反応物混合チャンバに対して連結されていることを特徴とする装置。

10

【請求項 40】

請求項 33 記載の装置において、

前記複数のクエンチガスノズルが、等間隔であるようにして、前記チューブ状部分の前記周縁回りに連結されていることを特徴とする装置。

【請求項 41】

請求項 33 記載の装置において、

前記複数のクエンチガスノズルの各々が、前記チューブ状部分の前記周縁に対して、互いに同じ取付角度で配置されていることを特徴とする装置。

【請求項 42】

20

請求項 41 記載の装置において、

前記複数のクエンチガスノズルの各々が、前記取付角度が調節可能であるようにして、前記チューブ状部分に対して連結されていることを特徴とする装置。

【請求項 43】

請求項 33 記載の装置において、

さらに、導管を介して前記テーパ状部分の下端に対して取り付けられたフィルタユニットを具備し、

このフィルタユニットが、合成された金属酸化物ナノ粉末を捕集し得るものとされ、かつ、前記反応チャンバからの排気ガスを除去し得るものとされていることを特徴とする装置。

30

【請求項 44】

請求項 43 記載の装置において、

さらに、前記導管に対して連結された第 4 導入口を具備し、

この第 4 導入口が、前記導管内へと、前記金属酸化物ナノ粉末のコーティングに適したドーピング剤を導入し得るものとされていることを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属含有粉末を合成するための方法および装置に関するものである。

【0002】

40

特に、しかし排他的ではなく、本発明は、誘導プラズマを介して気相状態の四塩化チタンを酸化することによってさらにその後急速冷却を行うことによって、ナノサイズの二酸化チタン粒子を合成することに関するものである。

【背景技術】

【0003】

コーティングに光散乱特性を付与する顔料は、一般に、白色顔料として、あるいは、遮蔽顔料として、知られている。これら顔料は、比較的高い屈折率のためにすべての光の波長を散乱するように作用し、その結果、これら顔料は、人間の目に対しては、白色として感知される。最も広く用いられた白色顔料は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) である。つまり、3つの変態すなわち結晶構造、ルチル、アナターゼ、またはブルッカイトとして存在

50

する種々の形態を有する物質である。アナターゼおよびルチルの変態のみが、技術的にまたは商業的にいくらか有名である。

【0004】

二酸化チタンベースの顔料に対する高い要求は、高い屈折率および手ごろな製造コストの組み合わせによってつき動かされている。加えて、二酸化チタンベースの顔料は、高い毒性を有しかつ水と接触して置かれたときに容易に環境へと放出される炭酸鉛のような初期の白色顔料とは、同一の環境要因に苦しむことはない。

【0005】

アナターゼ形態の二酸化チタンは、低い屈折率を有し、通常、ルチル形態よりも耐久性が低いので、コーティング顔料としてはあまり好ましくない。しかしながら、以下にみられるように、低い屈折率および低い耐久性の両方は、いくつかの用途では大いに望ましいものである。

10

【0006】

二酸化チタンに対する最も重要な利用は顔料としてであるが、材料は、事実上無色である。この特殊な特性を示すために、二酸化チタンは、まず最初に、好ましい粒子サイズに処理されなければならない。例えば、顔料として利用するためには、粒子サイズは、可視光の波長の2分の1、すなわち約0.3ミクロンである。

【0007】

顔料としての優れた特性のほかに、二酸化チタンは、誘電特性、高い紫外吸収、および高い安定性を有し、これにより、電気セラミックス、ガラス、および絶縁体のような、特殊な用途で用いることができる。

20

【0008】

二酸化チタン顔料は、いくつか例を挙げれば、ポリエステル、ビスコース、およびレーヨンのような人工ファイバで用いられる。人工ファイバが望ましくない光沢を有して半透明の外観を有していることにより、ファイバを輝かせかつファイバの光沢を減少させるために紡糸工程の間に、顔料がファイバ内へと組み入れられる。この用途に対してアナターゼ形態は、ルチル変態よりもよりあいまいな白い色調を有し、かつまた摩り減り難いので一般に好まれる。ファイバを紡糸するプロセスは非常に繊細でかつルチル形態の二酸化チタンをファイバへ付加することによって不都合に作用するので、このアナターゼ形態の特性は非常に重要である。他方、アナターゼは、紫外線によって活性化される光触媒であり、その結果、太陽光に露出されたときに人工ファイバは急速に劣化する。

30

【0009】

二酸化チタンは、また、不透明性および明るさをプラスチックに付加するために用いられる。不透明性および高い明るさは、多くのプラスチックの貧弱な自然の色をごまかすのを助ける。加えて、いくつかの等級の二酸化チタンは、プラスチックの老化を加速する可能性のある紫外光を吸収する。

【0010】

加えて、二酸化チタンは、明るさおよび不透明性を増大させるために、紙製造プロセスにおいてはフィラーとしてパルプに加えられる。これにより、例えば高度に不透明な軽量の紙を製造することができる。この用途のために、アナターゼ形態の二酸化チタンを使用することができる。

40

【0011】

二酸化チタンを製造するために、チタン源が必要とされる。チタンは、地球の地殻で見つけられた元素のうち、存在度が9番目に位置しているが、純粋な状態で見つけられることは決してない。むしろ、チタン鉄鉱( $\text{FeTiO}_3$ )、ルチル( $\text{TiO}_2$ )、またはスフェン( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )といった鉱物状態の酸化物として見出される。

【0012】

二酸化チタン顔料の生産は、2つの段階のプロセスからなる。第1段階は、鉱石を精錬すること、つまり精錬段階である。この段階は、遊離剤として硫酸を用いる硫酸塩工程、または、遊離剤として塩素を用いる塩化物工程によって達成することができる。

50

## 【0013】

硫酸塩工程では、チタン含有鉱石は、硫酸で溶解され、チタン、鉄、および他の金属硫酸塩の溶液が生じる。化学的な還元、浄化、沈殿、洗浄、および焼成を含む一連の段階を通して、顔料サイズのTiO<sub>2</sub>が製造される。

## 【0014】

あるいは、塩化物工程においては、高温の無水気相反応を行う。チタン鉱石が還元条件下で塩素ガスと反応すると、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)および金属塩化物不純物が得られ、これら不純物は続けて除去される。次いで高度に精錬されたTiCl<sub>4</sub>は、高温で酸化されて中間生成物のTiO<sub>2</sub>が生じる。塩化物工程における酸化段階は、粒子サイズの分布および結晶の型を制御することができ、これにより、高品質の顔料等級のTiO<sub>2</sub>を生産することができる。

10

## 【0015】

塩化物工程は、硫酸塩よりも、本来的に不純物が入らない工程であり、廃石処理設備に関わる製造業者が必要とする投資は、より少なく済む。加えて、塩化物工程を用いて製造された二酸化チタンは、一般に、より高い純度とより優れた耐久性とを有し、粒子サイズの分布がより狭く、これにより、明るさ、光沢、および不透明度が改善される。

## 【0016】

上述したように、塩化物工程においては、液体の四塩化チタンが気化され、高温酸素と反応して二酸化チタンを生成した後に過熱される高温無水気相反応を行う。過熱段階および続く反応段階は、反応物が耐火熱交換器によって加熱されかつ化合される耐火プロセスによって実施することができる。これに代えて、一酸化炭素は、純化され、次いで四塩化チタンおよび酸化剤と混合され、次にその混合物を制御状態で燃焼することができる。最後に、四塩化チタンは、酸化剤と一緒に高温プラズマ炎内で気化させることができる。この最後の方法は、最も効率的であることがわかっている。

20

## 【0017】

多くの技術的な方法を、プラズマを生成するために利用することができる。例えば、プラズマは、動作ガスを一对の電極間に通すことによって、さらに、ガスが電極間を通過するときにアーク放電を行ってガスをイオン化することによって、生成することができる。この手法の欠点は、電極と動作ガスとの間のトレース的な化学反応のために、あるいは、電極の劣化のために、電極が動作ガスを汚染してしまうことである。この欠点は、動作ガスが不活性ガスや還元性ガスや酸化性ガスであるときには、特に深刻なものとなる。

30

## 【0018】

1999年8月10日付けで Detering 氏他に対して付与された“Fast Quench Reactor Method”と題する米国特許第5,935,293号明細書には、電極によって生成されたプラズマ反応炉内において超微粒固体粒子を製造するための方法が開示されている。反応炉は、反応炉内に導入されたハロゲン化金属反応物流を、所定温度への到達後に、膨張させ得るように構成されている。これにより、ハロゲン化金属を、急冷することができる。膨張は、反応物流がクエンチ領域を通過することによって、起こる。クエンチ領域においては、反応物流は、超音速に達する。クエンチ領域は、逆反応を阻止することを意図したものであり、また、反応の完了を促進させることを意図したものである。

40

## 【0019】

Detering氏他による手法の主要な欠点は、上記汚染の問題に加えて、ナノ粉末を生成させ得るほど十分には反応物を希釈することができないことであり、また、粉末の凝集を防止し得ないことである。実際、電極によって生成されたプラズマは、比較的高エネルギーのものであるとともに、反応炉内の温度が非一様であることが、公知である。これら2つの状況は、反応物の重要な希釈の使用を阻害し、粒子サイズ分布の制御を困難なものとする。Detering氏他による手法は、TiO<sub>2</sub>の合成に使用されたときには、アナターゼ相の形成を促進するものではないことに、注意されたい。

## 【0020】

他の公知の手法においては、動作ガスは、高周波静電界を通過することができる。他の

50



公知の手法によれば、動作ガスは、高周波誘導コイルを通過することができる。これにより、ガスがコイル内を通過する際に、電磁界が、ガスをイオン化させる。誘導プラズマトーチが、直流プラズマ源と比較して、より大きな容積の放電であること、および、より滞留時間の長いものであることに、注意されたい。実際、同等の電力規格で比較した場合、誘導プラズマトーチは、100slpm (standard liters per minute) 以上のプラズマガス流量で動作し、これに対し、電極によって生成されるプラズマでは、プラズマガス流量は、20~30slpmである。

#### 【0021】

高周波誘導コイルにわたって動作ガスを通過させることによって形成されたプラズマ炎内において四塩化チタンを酸化させることにより顔料等級の二酸化チタンを合成することは、当該技術分野においては周知であり、塗料産業においてそのような粉末を商業生産するために産業的に利用されている。

10

#### 【0022】

通常、この状態で得られる生産物は、0.2~2.0マイクロメートルの範囲またはそれ以上の粒子サイズを有する比較的大きな不透明粒子から構成されている。そのような粉末は、広範囲の顔料および表面修正コーティングを製造するための基材として用いられる。

#### 【0023】

ナノメートルの範囲のより微細な粉末を得ることは、紫外線保護産業や日焼け防止剤産業や先進的触媒開発も含めた様々な種類の他の用途において、常に興味深いものである。しかしながら、大量の二酸化チタンナノ粉末を生産するための方法の開発は、達成することが困難であることがわかった。主な障害は、粉末の分布においてサイズをそのように顕著に減少させるとともに、粉末の化学特性および表面特性を制御する方法であった。

20

【特許文献1】米国特許第5,935,293号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0024】

本発明は、金属酸化物ナノ粉末を製造するための改良された方法を提供することによって、上記限界を解決する。

#### 【0025】

より詳細には、本発明の第1見地によれば、金属化合物蒸気を原料として、金属酸化物ナノ粉末を合成する方法が提供される。この方法においては、金属化合物蒸気を反応温度へ到達させ、反応温度となっている金属化合物蒸気を酸化性ガスと反応させ、これにより、金属酸化物蒸気を生成し、高乱流ガスクエンチ領域を形成し、そして、このクエンチ領域内において金属酸化物蒸気を急冷することによって金属酸化物ナノ粉末を生成する。

30

#### 【0026】

したがって、本発明による方法においては、制御された粒子サイズ分布と表面反応性を備えた金属酸化物ナノ粉末の製造を可能にする。

#### 【0027】

また、本発明によれば、金属化合物蒸気から金属酸化物ナノ粉末を合成するための方法であって、

40

高周波電磁界内にわたって動作ガスを通過させることにより、誘導プラズマジェットを生成し；

金属化合物蒸気と誘導プラズマジェットとを、反応炉の軸方向第1端部を通して導入し、これにより、プラズマジェットが、金属化合物蒸気を反応温度へ到達させて、金属化合物蒸気を動作ガスと反応させ、これにより、ナノサイズの金属酸化物粒子を生成し；

反応炉内において軸方向第1端部よりも下流側に配置されたクエンチ領域内において、ナノサイズ金属酸化物粒子を急冷し、これにより、ナノサイズ金属酸化物粒子どうしの成長プロセスを停止させ、これにより、金属酸化物ナノ粉末を生成し；

クエンチ領域の下流側において金属酸化物ナノ粉末を収集する；

50

という方法であって、

この場合に、a) 金属酸化物を、十分な大きさの放電容積を有しかつ反応炉内において十分な長さの滞留時間を有した誘導プラズマと反応させることと、b) 得られたナノサイズ粒子をクエンチ領域内において急冷し、これにより、金属酸化物粒子のサイズを制御することと、を行うという方法を提供する。

【0028】

加えて、本発明の他の実施形態においては、金属化合物蒸気を誘導プラズマジェット内へと導入する前に、ドーピング剤を金属化合物蒸気に対して混合することができる。

【0029】

本発明のさらに他の実施形態においては、金属塩化物蒸気と動作ガスとの反応を、金属化合物蒸気が酸化性ガスと反応した後にドーピング剤を反応炉内に導入することによって、行うことができる。

【0030】

本発明のさらに他の実施形態においては、金属酸化物ナノ粉末を、ドーピング剤によってコーティングすることができる。

【0031】

本発明の第2の見地においては、金属化合物蒸気から金属酸化物ナノ粉末を合成するための装置を提供する。この装置は、

鉛直方向に設置された全体的にチューブ状のチャンバ部分と、このチューブ状部分の下方に取り付けられたテーパ状のチャンバ部分と、を備えてなる反応チャンバであり、テーパ状部分が、合成された金属酸化物ナノ粉末を収集するものとされているような、反応チャンバと；

チューブ状部分の上端に取り付けられた反応物混合チャンバを備えてなる誘導プラズマアセンブリであり、反応チャンバに対して流体連通可能なものとされ、さらに、反応物混合チャンバを取り囲む誘導コイルを備え、この誘導コイルが、反応物混合チャンバ内に高周波電磁界を生成し得るものとされ、さらに、第1動作ガスを受領するための第1導入口と、金属化合物蒸気を受領するための第2導入口と、を備え、これら第1および第2導入口が、チューブ状部分に対して接続されているような、誘導プラズマアセンブリと；

チューブ状部分の上端よりも下方位置においてチューブ状部分の周縁回りに連結されかつ同一平面内に配置された複数のクエンチガスノズルであるとともに、反応チャンバ内にクエンチ領域を形成するための複数のクエンチガスノズルと；

を具備し、

動作時には、反応物混合チャンバ内において高周波電磁界内にわたって動作ガスを通過させることにより、誘導プラズマジェットを生成し；金属化合物蒸気と誘導プラズマジェットとを、反応チャンバ内へと導入し；プラズマジェットが金属化合物蒸気を反応温度へ到達させて、金属化合物蒸気を動作ガスと反応させ、これにより、ナノサイズの金属酸化物粒子を生成し；反応炉内のクエンチ領域内においてナノサイズ金属酸化物粒子を急冷し、これにより、ナノサイズ金属酸化物粒子どうしの成長プロセスを停止させ、これにより、金属酸化物ナノ粉末を生成し得るものとされている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明の上記のおよび他の目的や特徴点や利点は、添付図面を参照しつつ、本発明を何ら限定するものではなく単なる例示としての好ましい実施形態に関する以下の詳細な説明を読むことにより、明瞭となるであろう。

【0033】

添付図面は、以下のものを図示している。

【0034】

図1は、金属酸化物ナノ粉末を製造するための本発明による装置を示す概略的な正面図である。

【0035】

10

20

30

40

50

図 2 は、金属酸化物ナノ粉末を製造するための本発明による装置に関し、図 1 における 2 - 2 線に沿って示す矢視断面図である。

【 0 0 3 6 】

図 3 は、ドーピングされた  $TiO_2$  ナノ粉末と未処理の  $TiO_2$  ナノ粉末との存在下において水中でのフェノールの触媒的光分解を示すグラフである。

【 0 0 3 7 】

図 4 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における乱流度合いを図示している流れを示すグラフである。

【 0 0 3 8 】

図 5 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における乱流度合いを図示している流れを示すグラフである。 10

【 0 0 3 9 】

図 6 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等温線を示すグラフである。

【 0 0 4 0 】

図 7 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等速度線を示すグラフである。

【 0 0 4 1 】

図 8 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等温線を示すグラフである。 20

【 0 0 4 2 】

図 9 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等速度線を示すグラフである。

【 0 0 4 3 】

図 1 0 は、2 2 5 s l p m というクエンチガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等乱流線を示すグラフである。

【 0 0 4 4 】

図 1 1 は、3 7 5 s l p m というクエンチガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等乱流線を示すグラフである。

【 0 0 4 5 】

図 1 2 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った乱流強度の長手方向分布を示すグラフである。 30

【 0 0 4 6 】

図 1 3 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った冷却速度の長手方向分布を示すグラフである。

【 0 0 4 7 】

図 1 4 は、クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った軸方向温度分布を示すグラフである。

【 0 0 4 8 】

図 1 5 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った乱流強度の長手方向分布を示すグラフである。 40

【 0 0 4 9 】

図 1 6 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った冷却速度の長手方向分布を示すグラフである。

【 0 0 5 0 】

図 1 7 は、クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った軸方向温度分布を示すグラフである。

【 0 0 5 1 】

本発明の例示としての実施形態においては、二酸化チタンナノ粉末は、誘導プラズマを用いて四塩化チタンを反応温度にまで加熱し、得られた四塩化チタン蒸気を酸化性ガスと 50

反応させて二酸化チタン蒸気を形成し、二酸化チタン蒸気を急速に冷却することによって微細なエアロゾルの様な核形成を促進して生成粒子の成長プロセスを停止させる。

【0052】

ここで図面を参照すると、図1は、反応炉(2)、および、フィルタユニット(4)を示している。反応炉(2)は、シールされた反応チャンバ(6)を備えている。シールされた反応チャンバ(6)は、上端部が誘導プラズマジェットアセンブリ(10)によって囲まれた鉛直設置型の全体的にチューブ状のチャンバ部分(8)を有している。シールされた反応チャンバ(6)は、さらに、鉛直設置型の全体的にチューブ状のチャンバ部分(8)の下端部に対して一体的に取り付けられたテーパ形状のチャンバ部分(12)を有している。このテーパ形状チャンバ部分(12)は、二酸化チタンナノ粉末を受け取るためのまた他の任意の金属酸化物ナノ粉末を受け取るための領域(14)を規定する。反応チャンバ(6)は、全体的に一様であり、およそ400~500 Torrという範囲内である。

10

【0053】

プラズマジェットアセンブリ(10)は、全体的にチューブ状の反応物混合チャンバ(16)と、この混合チャンバ(16)に対して同軸的でありかつこの混合チャンバ(16)を取り囲んでいる誘導コイル(18)と、を備えている。当然のことながら、反応物混合チャンバ(16)は、シールされた反応チャンバ(6)に対して流体連通可能なものとされている。四塩化チタンを加熱するために用いられるプラズマ(20)は、当該技術分野において動作ガスと称されるガスを高周波電磁界内にわたって例えばRF周波電磁界内にわたって通過させることによって、プラズマジェットアセンブリ(10)により生成される。この電磁界は、誘導によってガスをイオン化させ得る程度に十分に大きな出力レベルを有し、これにより、プラズマを生成して維持する。動作ガスは、高周波電磁界にさらされたときにイオン化し得るものであるとともに、四塩化チタンの存在下においてあるいは使用されている他の任意の反応剤の存在下において、不活性のままであるような、任意のガスとすることができる。適切な動作ガスの例としては、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素、酸素、および、エア、があり、あるいは、これらの混合物、がある。高周波電流を誘導コイル(18)に供給することによって、反応物混合チャンバ(16)内の混合ガスはイオン化され、プラズマが生成される。

20

【0054】

例示としての実施形態においては、動作ガスは、酸素およびアルゴンの混合物(酸素は、酸化剤としても作用する)から形成される。酸素は、第1導入口(22)を介して反応物混合チャンバ(16)内へと導入され、アルゴンは、第2導入口(24)を介して反応物混合チャンバ(16)内へと導入される。高周波電流を、誘導コイル(18)へと供給する。この電流の出力レベルは、酸素とアルゴンとの混合ガスをイオン化してプラズマ(20)を生成し得るよう十分に大きなものとされる。自己持続型の誘導プラズマ放電の形成のために必要な誘導コイル(18)に対する最小出力レベルは、ガス、圧力、および磁界の周波数によって決定される。誘導プラズマ放電を持続させるのに必要な最小出力は、圧力を減少させることによって、あるいは、電離性混合物を添加することによって、低くすることができる。出力は、20kWから30kWまで、動作の規模に応じて数百kWまで、様々に変化させることができる。誘導コイル(18)に供給される電流の周波数は、成功した動作において典型的には200kHz程度の低い周波数とかがあるいは26.7MHz程度の高い周波数とかが実証されているけれども、3MHzの程度とすることができる。当業者であれば、200kHz~26.7MHzという範囲外の周波数を用い得ることは、明らかであろう。例示としての実施形態においては、3MHzという周波数のかつ30kWというパワーの正弦波電流を、誘導コイル(18)に対して供給し、これにより、反応物混合チャンバ(16)内における酸素とアルゴンとの混合物をイオン化して、誘導プラズマ(20)を生成する。

30

40

【0055】

四塩化チタンは、第3導入口(26)を介して反応物混合チャンバ(16)内へと軸線

50

方向に導入される。他の実施形態においては、四塩化チタンは、第4導入口(28)を介して反応物混合チャンバ(16)の直下位置へと、プラズマ(20)内へと、径方向に導入される。第2の代替可能な実施形態においては、第3導入口(26)を介した四塩化チタンの軸線方向の導入と、第4導入口(28)を介した四塩化チタンの径方向の導入との組み合わせが、用いられる。

【0056】

加えて、ドーピング剤は、酸化性ガスと反応させることができる。これにより、生成されたナノ粉末のバルク特性および/または表面特性を変更することができる。第1の代替可能な実施形態においては、ドーピング剤は、四塩化チタンがプラズマ(20)によって反応温度へ到達する前に、四塩化チタンと混合される。混合物が反応温度へと到達すると、四塩化チタンとドーピング剤との両方が同時に酸化を受け、これにより、形成された二酸化チタンのバルク特性や表面特性やあるいはこれら両特性を変更する。

10

【0057】

第2の代替可能な実施形態においては、ドーピング剤は、四塩化チタンが酸化性ガスと反応して二酸化チタンが形成された後に、プラズマ(20)内へと導入される。上述の第1の代替可能な実施形態の場合と同様に、ドーピング剤が反応温度において気化するものであれば、ドーピング剤は、酸化性ガスと反応し、二酸化チタンのバルク特性や表面特性やあるいはこれら両特性を変更させる。

【0058】

この段階でプロセスに導入されたドーピング剤は、例えば四塩化ケイ素および塩化亜鉛といったような揮発性金属化合物を含有することができる。

20

【0059】

プラズマ(20)の形成後には、四塩化チタンの流れだけによってプラズマが維持され得るということに留意されたい。実際、プラズマ(20)は、四塩化チタンの流れのみによって点火し形成することができる。また、例えばアルゴンといったようなイオン化容易な動作ガスを四塩化チタンに対して混合することにより、プラズマの点火が、大幅に容易なものとなる。

【0060】

四塩化チタンがプラズマ(20)と接触したときには、四塩化チタンは、気化し、ほぼ瞬時的に酸化反応が起こって、二酸化チタンおよび遊離塩素が形成される。反応は、プラズマ負荷に依存してまた誘導コイル(18)への入力電力に依存して、1500と3000との間の温度で起こると推定される。ただし、当業者には自明なように、より低い温度またはより高い温度を用いることもできる。

30

【0061】

本発明による方法においては、大きな乱流強度のクエンチ技術を使用する。この技術は、開発されたもので、反応生成物の超急速冷却と、蒸気凝縮を原理としたエアロゾル粒子の形成に通常関連づけられた粒子成長プロセスの妨害と、を行うことができる。急速クエンチ技術は、ナノ粉末の形成と、この粉末内においてアナターゼ相が支配的となること(実験結果は80%以上を示す)と、に寄与する。クエンチ技術は、二酸化チタン蒸気の温度を、1500~3000の反応温度から、100~500の範囲の温度へと、下げ

40

【0062】

ここで図1に加えて図2を参照すると、乱流強度の大きなガスクエンチ領域(30)は、プラズマ放電領域(32)内へと、圧縮されたクエンチガスの激しい乱流を導入することによって生成される。このクエンチ領域は、径方向と接線方向との両方のそれぞれに向けられた例えばノズル(34)といったような同一平面的な複数の細かいクエンチガスノズルを使用して、形成される。これにより、径方向および接線方向のそれぞれにおいて高速のクエンチガスジェットを形成することができる。

【0063】

50

当業者には周知なように、乱流に関しては、乱流度合いは、乱流の強度という観点で測定される。乱流強度は、時間平均的な流速に対しての、攪拌流体の2乗平均平方根（ $rms$ ）の比として規定される。層流の場合には、乱流強度は、ゼロである。なぜなら、局所的流速が安定していて、時間的に変動しないからである。乱流の場合には、乱流強度は、流れの性質に依存する。例えば、乱流がパイプ内を流れる場合には、乱流度合いは、5～7%に過ぎないけれども、乱流が、自由に流れたりあるいは制限されたジェットとして流れたりあるいは乱流剪断流として流れたりする場合には、乱流度合いは、10～20%にまで達することができ、あるいは、それ以上となることができる。本明細書においては、『乱流度合いが大きい』という用語は、クエンチ領域内において内部ジェットおよび剪断流を使用した際に、乱流度合いが、10～20%あるいはそれ以上となる様子を意味するものとする。 10

#### 【0064】

図2によりよく示されるように、ノズル(34)は、反応炉(2)の周縁回りにおいて互いに等間隔に隔離されている。この結果、生成物の蒸気が急速に冷却され、粒子成長プロセスが即座に停止される。クエンチ領域内において少なくとも20～30%という乱流強度を導入することにより、クエンチガスと反応性生成物との間の急速な混合を促進し得ること、および、成長プロセスを停止させ得る程度に十分に急速であるよう $10^6 / s$ というような大きな速度でもって、反応性生成物を急冷し得ること、が判明した。

#### 【0065】

本発明による方法によれば、乱流強度の大きなクエンチ領域(30)と、大容積放電を可能としかつプラズマ領域内における反応物の長い滞留時間を可能とする誘導プラズマの使用と、を組み合わせることにより、得られる二酸化チタン粉末の粒子サイズの分布の制御に大きく寄与し得るとともに、得られる二酸化チタン粉末のナノサイズの平均粒子直径の制御に大きく寄与することができる。 20

#### 【0066】

上述した大きな乱流度合いのクエンチ技術を使用することにより、反応チャンバ(8)の周縁に対して直交する角度に配置されなおかつクエンチ高さ位置において反応炉の中心に向けて配置された複数の高速ジェット(図2参照)からなるアレイを使用することで、クエンチ領域(30)内のフローパターンを制御することができる。クエンチ領域(30)の中心内においてこのようにして形成された局所的ピンチ効果は、大きな乱流強度と組み合わせることにより、および、流れ内に大量のガスを導入することに起因してエアロゾルの希釈が関連的に起こることと組み合わせることにより、形成されるナノ粉末の粒子サイズ分布を制御することに寄与するとともに、ナノ粉末どうしの凝集機会を低減させることに寄与し、さらに、得られるナノ粉末の結晶構造を制御することにさえ寄与する。 30

#### 【0067】

より詳細には、例示としての実施形態で用いられるクエンチ技術においては、反応炉(2)内のプラズマ放電領域(32)の下に配置された円形エアチャンネルを使用している。クエンチ領域(30)の位置は、プロセス要求に応じて、プラズマ放電領域(32)の下流側へと、数cm～約20cmという長さだけ、移動させることができる。本発明の例示としての実施形態においては、エアが、クエンチガス(急冷ガス)として用いられているけれども、クエンチガスの選択が、プロセスの化学的性質によってある範囲に決定されること、および、例えば純粋な酸素や窒素といったような他のガスも、また、クエンチガスとして用いることができることは、当業者には明らかであろう。 40

#### 【0068】

クエンチガスは、1秒あたり数百メートルという程度の速度から音速までの速度でもって、反応炉(2)内へと導入される。例示としての実施形態においては、導入されるクエンチガスの速度は、1秒あたり260メートルである。導入ガスの速度と注入プラズマジェットの速度との間の差が大きいほど、得られる乱流度合いが大きくなる。後述するように、冷却速度は、乱流度合いにつれて増大する。導入されたクエンチガスは、クエンチガスノズル(34)の高さ位置において、反応炉(2)の反応チャンバ(6)の鉛直設置型 50

全体的チューブ状チャンバ部分(8)の中央に、乱流強度の大きな流れ領域(30)を形成する。この乱流領域(30)が形成されることにより、反応生成物が急激に冷却され、反応生成物は、ナノメートルサイズのエアロゾル粒子の形態として凝集する。反応生成物を急速に冷却することは、また、高温で形成される場合の支配的な相であるアナターゼ相でもって、 $TiO_2$  ナノ粉末の形成を促進する。

#### 【0069】

クエンチガスノズル(34)の方向は、得られるナノ粉末の性質に影響を与えるクエンチ領域(30)の中央での乱流特性を制御し得るよう、これらノズル(34)が位置している平面内において、調節することができる。

#### 【0070】

反応炉(2)とフィルタユニット(4)との間に介在された導管(36)は、反応炉(2)の反応チャンバ(6)のテーパ形状チャンバ部分(12)の下側の小径端部のところに固定されており、冷却されたナノ粉末を濾過のためのフィルタユニット(4)へ移送するために用いられる。第5導入口(38)が、導管(36)の壁に位置している。適切なドーピング剤を、可能であれば、冷却されたナノ粉末をコーティングするために、第5導入口(38)を介して導入することができる。粉末をコーティングすることによって、粉末の特性を、特定の用途に適合するように変更することができる。例えば、上述したように、本発明による方法においては、アナターゼ相を相対的に高い含有量でもって含有する $TiO_2$  を製造する。紫外線への露出と組み合わせつつ、人工ファイバにアナターゼ相を添加することによって、ファイバが自動的に劣化する可能性がある(紫外線が存在する時のアナターゼ相の触媒作用のために)。粉末を人工ファイバへ添加する前に、最初に粉末をメチルメチルアクリレートポリマー(polymer Methyl Methacrylate)でコーティングすることによって、自然発生的な劣化を効果的に停止させることができ、これによりファイバの寿命が延びる。

#### 【0071】

コーティングプロセスの他の見地は、コーティングすべき粉末の温度である。通常、 $TiO_2$  粉末は、付加的かつ個別のコーティングプロセスが粉末の表面特性を変更するために適用される前のある期間、冷却して置かれる。大きな乱流強度のガスクエンチ技術によって達成される粉末の急速冷却は、他の状況では粉末の熱によって破壊されるか逆効果となってしまう範囲の材料を用いて急冷した直後に、粉末をコーティングすることができることを意味する。加えて、いくつかのコーティングに際しては、冷却温度を正確に制御する必要があり、特に重合が実施されるポリマーに際して、その必要がある。実験により、例えば、メチルメチルアクリレートポリマーを用いた $TiO_2$  粉末のコーティングが、大きな乱流強度のガスクエンチ技術を使用することによって、120 という温度でもって、すなわち、容易に達成かつ制御することができる温度でもって、実施し得ることが、実証された。

#### 【0072】

クエンチ領域による冷却の後にナノ粉末をこのようにコーティングすることは、ここでは、インラインドーピングと称される。インラインドーピングに関して、冷却されたナノ粉末をコーティングすることに関して例示しているけれども、インラインコーティングプロセスが、また、ナノ粉末よりも大きなサイズの粒子を有する粉末に適用することもできることは、当業者に明らかであろう。

#### 【0073】

ナノ粉末(または、粉末、この場合、ナノ粉末よりも大きなサイズの粒子を有する粉末がコーティングされる)を意図的に使用することに依存して、多くの表面コーティング剤を考慮することができる。表面コーティング剤は、ナノ粉末の表面特性を制御する。例えば、上述したように、メチルメチルアクリレートを表面コーティング剤として使用すると、生成された支配的なアナターゼ $TiO_2$  ナノ粉末の触媒特性が著しく減少した。図3を参照すると、メチルメチルアクリレートでドーピングされた $TiO_2$  ナノ粉末(『ドーピングされた粉末』)の存在下での水中における標準濃度のフェノールの触媒劣化が、

10

20

30

40

50

非処理の粉末のものに対して示されている。しかしながら、本発明による方法は、一つの特定の表面コーティング剤に限定されない。他の可能性のある表面コーティング剤は、当業者に公知であり、例えばテフロン（登録商標）モノマー、ジエチル亜鉛、クロロフルオロカーボン、および金属蒸気を有することができる。

【0074】

フィルタユニット（4）は、上側に配置された、鉛直設置型の全体的にチューブ状の部分（40）を備えて構成されている。テーパ部分（43）が、全体的チューブ状部分（40）の下端部に取り付けられており、濾過された二酸化チタンナノ粉末を受け取るための領域（44）を形成している。例えば Goretex（登録商標）といったような、ナノ粉末を捕獲することのできる多孔性フィルタ手段（42）が、全体的チューブ状部分（40）内において、軸線回りにかつ中央に取り付けられている。この多孔性フィルタ手段（42）は、ナノ粉末が通過することができないような多孔性を有しており、このため、排出機構（46）を介して放出される排出ガスから除去することができる。領域（44）で受け取られたナノ粉末は、底部に設置された鉛直方向導管（48）を介して収集される。

10

【0075】

次に、図4～図17を参照して、粒子冷却速度に関してのクエンチ領域（30）の効果について、説明する。

【0076】

様々な実験および様々なコンピュータシミュレーションを行い、以下の条件下において、反応炉クエンチ領域（30）内における流れと温度と濃度とを検証した。

20

- PL-35という型番のプラズマトーチを使用した。このプラズマトーチは、35mmという内径のプラズマ制限チューブを備えている。プラズマジェットが反応炉内へと入射する高さ位置における反応炉の直径は、260mmである。

- クエンチガスが反応炉（2）内へと導入される高さ位置と、反応炉入射部と、の間の軸方向距離は、160mmである。

- 周縁方向において互いに等間隔をもって配置された16個のノズルによってクエンチリングが構成され、各ノズルの直径は、1.5mmである。

- プラズマトーチの動作条件は、以下のようである。

・シースガス = 125 s l p m ( O<sub>2</sub> )。

・中央のガス = 30 s l p m ( A r )

・反応ガス = 18.5 s l p m ( A r )。

・クエンチガス流速 = 225あるいは375 s l p m ( エア )。

・反応炉圧力 = 425 T o r r 。

・電源周波数 = 3 M H z

・プラズマパワー = 28.4 k W 。

30

【0077】

結果は、225 s l p m ( エア ) および 375 s l p m ( エア ) というクエンチガス流速に関して、示される。これら結果は、ナノサイズ粉末の形成のために必要な大きな冷却速度を得るに際して、大きな乱流強度を導入することの重要性を示している。

【0078】

各クエンチガス流速に関し、反応炉（2）内でのそれぞれのフローパターンが、図4および図5に与えられている。図4は、225 s l p m というクエンチガス流速に対応しており、図5は、375 s l p m というクエンチガス流速に対応している。ガス再循環パターンに対するクエンチガス流速の重要な影響は、このようにして観察することができる。

40

【0079】

温度と速度とに関する対応データが、225 s l p m ( エア ) というクエンチガス流速に対して図6および図7に示されており、375 s l p m ( エア ) というクエンチガス流速に対して図8および図9に示されている。

【0080】

これらの条件下における等乱流強度線が、225および375 s l p m というそれぞれ

50



のクエンチガス流速に関し、図10および図11に与えられている。

【0081】

反応炉(2)の中心線に沿った実際の乱流強度プロファイルと、これに対応した反応生成物の冷却速度とが、225および375slpm(エア)というクエンチガス流速に関し、図12および図15に与えられている。これらの図は、クエンチ領域内における80%および270%という乱流強度レベルを示している。これらの値は、公知の反応炉構成の場合の乱流強度レベルと比較して、大幅に大きなものである。

【0082】

図13および図16は、大きな乱流強度のクエンチ技術を使用して得られた反応生成物冷却速度を示している。この冷却速度は、例示としての実施形態においては、 $6 \times 10^6$  K/sにも達するものである。この冷却速度は、ナノ粉末の形成し際して重要な役割を果たす。これらの2つの図は、さらに、クエンチ領域内における乱流強度の増加が、プラズマ冷却速度の増加にどのような影響を及ぼすかを、示している。図14および図17は、225および375slpmというクエンチガス流速のそれぞれに関して、反応炉(2)内での温度プロファイルを示している。これら図14および図17を比較することにより、クエンチ領域内で乱流強度を増加させることが、冷却速度に関して、プラスの影響をもたらすことを理解することができる。

【0083】

本発明による方法を使用した場合には、30kWという定格の誘導プラズマ装置の製造能力が、数百g/min(100g/min以上)という二酸化チタンナノ粉末を製造し得ること、これに対し、公知の直流/超音波クエンチプロセスの場合には、数g/minという製造能力でしかないこと、に注意されたい。

【0084】

実験により、約150g/minというTiO<sub>2</sub>ナノ粉末の製造速度が得られた。この値は、公知技術を使用して達成し得る値よりも、著しく大きなものである。得られたナノ粉末に関するBET(Bruaner, Emmett, Teller)比表面積分析は、43.3nmという対応平均粒形において、 $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$ を示した。得られた粉末のX線回折(XRD)分析は、アナターゼ相が84wt%含有されていることを示した。

【0085】

本発明につき、四塩化チタンを加熱することによって二酸化チタンナノ粉末を合成することに関して説明したけれども、本発明は、例えば酸化亜鉛や酸化ジルコニウムといったような他の金属酸化物ナノ粉末の製造に際しても使用することができる。

【0086】

本発明につき、本発明の例示としての実施形態を参照して説明したけれども、上記実施形態は、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、特許請求の範囲内において、任意に変更することができる。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】金属酸化物ナノ粉末を製造するための本発明による装置を示す概略的な正面図である。

【図2】金属酸化物ナノ粉末を製造するための本発明による装置に関し、図1における2-2線に沿って示す矢視断面図である。

【図3】ドーピングされたTiO<sub>2</sub>ナノ粉末と未処理のTiO<sub>2</sub>ナノ粉末との存在下において水中でのフェノールの触媒的光分解を示すグラフである。

【図4】クエンチ領域内において225slpmというガス流量の場合に、図1の反応炉内における乱流度合いを図示している流れを示すグラフである。

【図5】クエンチ領域内において375slpmというガス流量の場合に、図1の反応炉内における乱流度合いを図示している流れを示すグラフである。

【図6】クエンチ領域内において225slpmというガス流量の場合に、図1の反応炉内における等温線を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 7】クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等速度線を示すグラフである。

【図 8】クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等温線を示すグラフである。

【図 9】クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等速度線を示すグラフである。

【図 1 0】2 2 5 s l p m というクエンチガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等乱流線を示すグラフである。

【図 1 1】3 7 5 s l p m というクエンチガス流量の場合に、図 1 の反応炉内における等乱流線を示すグラフである。

【図 1 2】クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った乱流強度の長手方向分布を示すグラフである。

【図 1 3】クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った冷却速度の長手方向分布を示すグラフである。

【図 1 4】クエンチ領域内において 2 2 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った軸方向温度分布を示すグラフである。

【図 1 5】クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った乱流強度の長手方向分布を示すグラフである。

【図 1 6】クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った冷却速度の長手方向分布を示すグラフである。

【図 1 7】クエンチ領域内において 3 7 5 s l p m というガス流量の場合に、図 1 の反応炉の中心線に沿った軸方向温度分布を示すグラフである。

【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

- 2 反応炉
- 4 フィルタユニット
- 6 反応チャンバ
- 8 全体的にチューブ状のチャンバ部分
- 1 0 誘導プラズマジェットアセンブリ
- 1 2 テーパー形状のチャンバ部分
- 1 6 反応物混合チャンバ
- 1 8 誘導コイル
- 2 0 プラズマ
- 2 2 第 1 導入口
- 2 4 第 2 導入口
- 2 6 第 3 導入口
- 2 8 第 4 導入口
- 3 0 クエンチ領域
- 3 2 プラズマ放電領域
- 3 4 クエンチガスノズル
- 3 6 導管
- 3 8 第 5 導入口

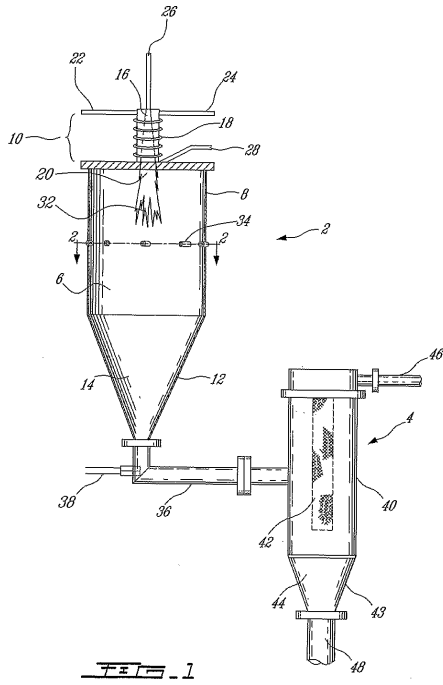
10

20

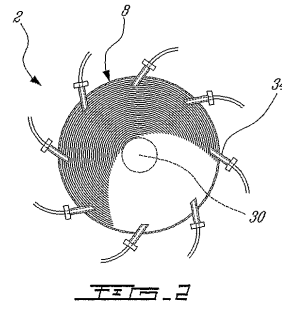
30

40

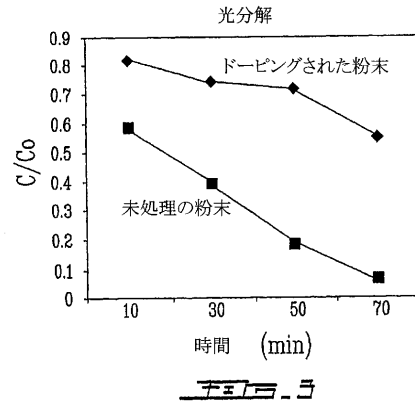
【図1】



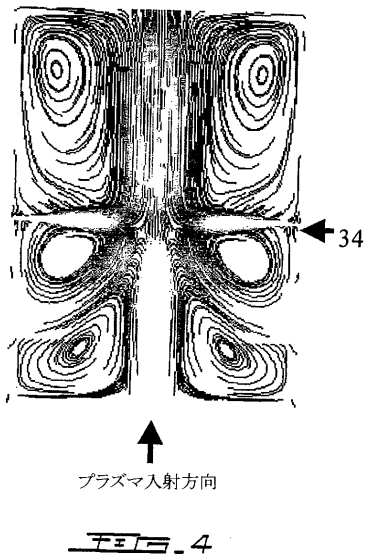
【図2】



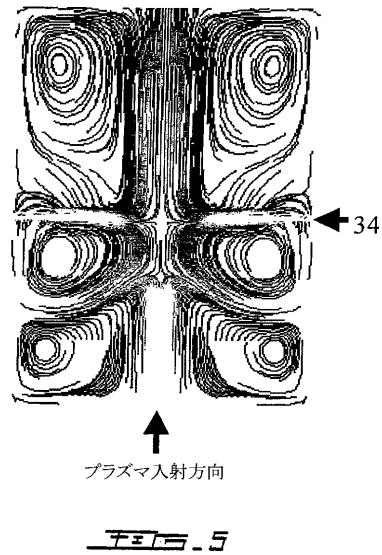
【図3】



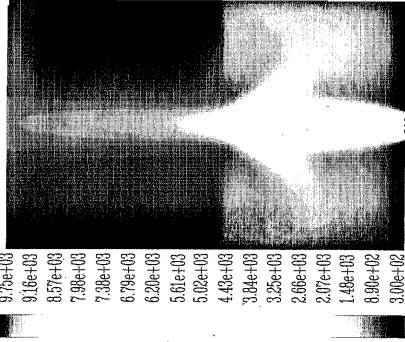
【図4】



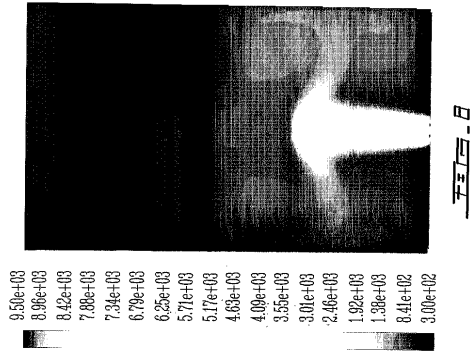
【図5】



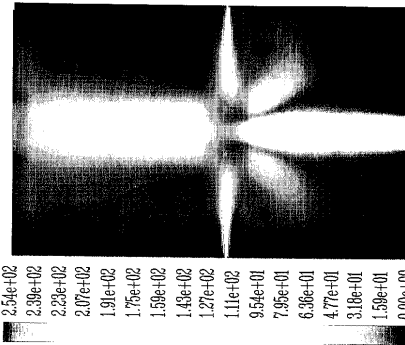
【 図 6 】



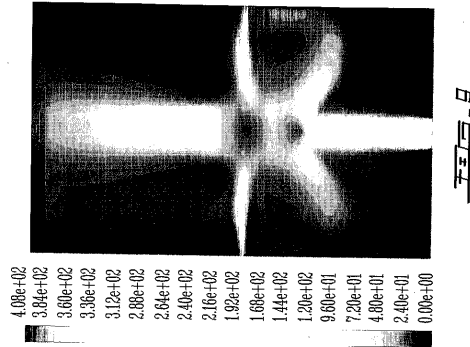
【 図 8 】



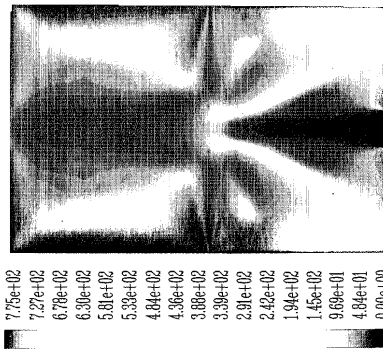
【 図 7 】



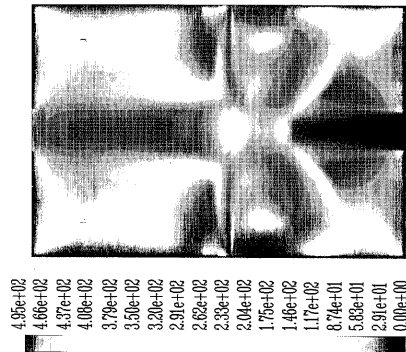
【 図 9 】



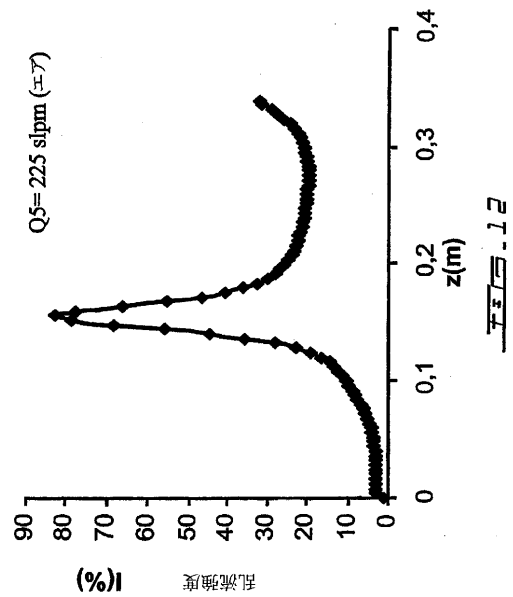
【 図 10 】



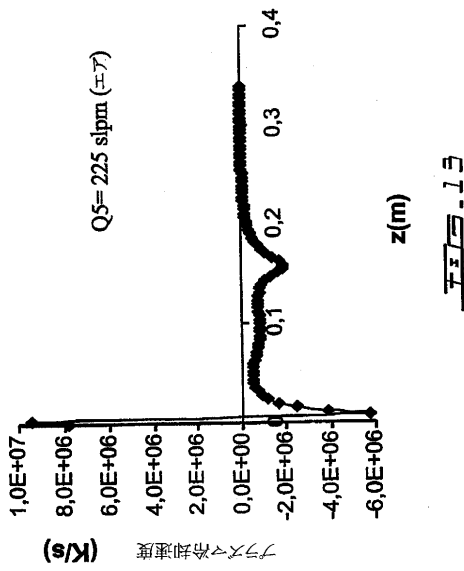
【 図 11 】



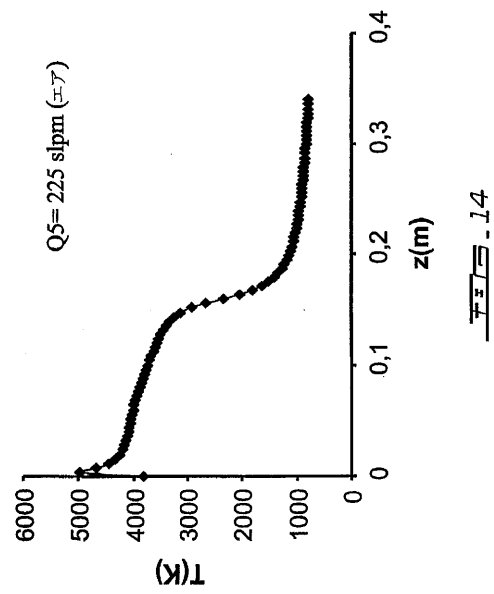
【 図 12 】



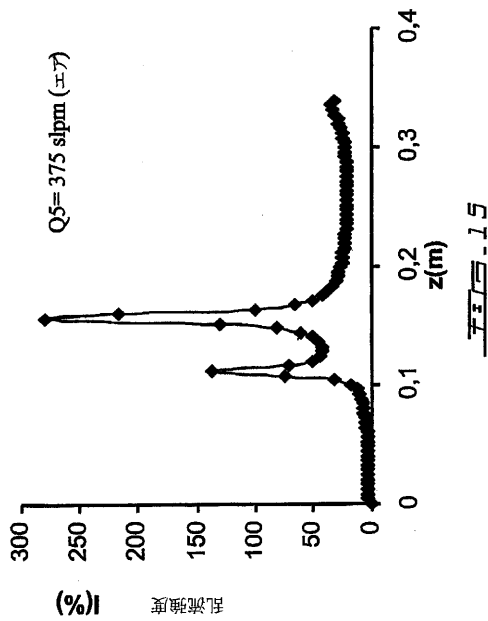
【 図 1 3 】



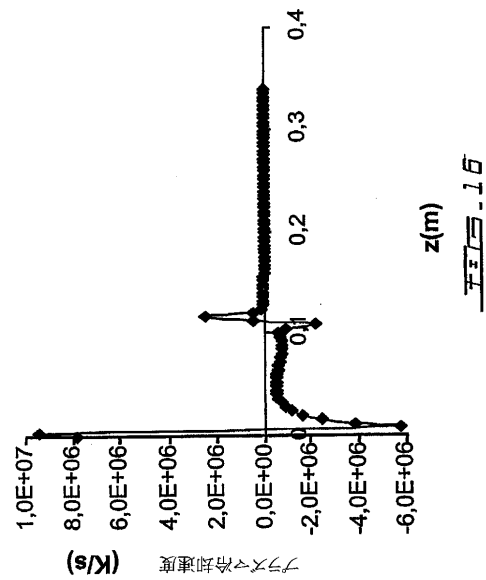
【 図 1 4 】



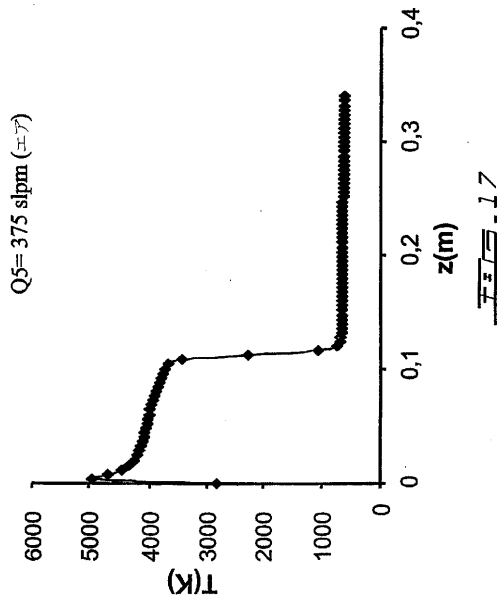
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 17 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						International Application No PCT/CA 03/01881
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
IPC 7	C01B13/28	C01G23/07	C01B13/30	B01J19/08	B01J19/12	
	C01B13/30	C01B13/28	C01G23/07	C09C1/36		
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)						
IPC 7	B01J	C01B	C01G	C09C		
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						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages					Relevant to claim No.
X	WO 02/086179 A (TEKNA PLASMA SYSTEMS INC.) 31 October 2002 (2002-10-31) claims					1-44
X	US 3 449 072 A (M.P. FREEMAN) 10 June 1969 (1969-06-10) column 2, line 47 - column 4, line 45; claims					1,28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.						
* Special categories of cited documents:						
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			*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			
*E* earlier document but published on or after the international filing date			*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			
*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)			*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.			
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			*S* document member of the same patent family			
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed						
Date of the actual completion of the international search				Date of mailing of the international search report		
22 September 2004				30/09/2004		
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  Schut, R		

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CA 03/01881

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02086179	A	31-10-2002	US 2002155059 A1	24-10-2002
			WO 02086179 A2	31-10-2002
			CA 2445169 A1	31-10-2002
			EP 1392604 A2	03-03-2004
			US 2003143153 A1	31-07-2003
<hr/>				
US 3449072	A	10-06-1969	NONE	



## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 マハー・アイ・ボロス

カナダ・ケベック・J 1 L・1 H 2・シャープブルック・モントマグニー・5 0 5

(72) 発明者 ジャージー・ダブリュー・ジュリヴィックズ

カナダ・ケベック・J 1 J・4 B 3・シャープブルック・ゴルティエ・2 3 9 5

(72) 発明者 クリスチーナ・エー・アブデル・メシ・メシム

カナダ・ケベック・J 1 L・2 B 4・シャープブルック・リチャード・# 3 1 9・2 9 7 5

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CC03

4G075 AA27 AA61 AA62 AA63 BA06 CA03 CA47 CA51 EB01