

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680046559.1

[51] Int. Cl.

B01J 13/00 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101326001A

[51] Int. Cl. (续)

C23C 18/12 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.11

[21] 申请号 200680046559.1

[30] 优先权

[32] 2005.12.11 [33] DK [31] PA200501755

[86] 国际申请 PCT/DK2006/000706 2006.12.11

[87] 国际公布 WO2007/065446 英 2007.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.11

[71] 申请人 SCF 科技公司

地址 丹麦海莱乌

[72] 发明人 斯蒂恩·布鲁默斯特德·艾弗森

亨里克·延森

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 7 页 说明书 15 页 附图 7 页

[54] 发明名称

纳米材料的生产

[57] 摘要

本发明涉及以纳米颗粒的胶态悬浮液的形式和/或在基底表面上含有这些纳米颗粒粒的涂层和/或薄膜的纳米材料的生产方法。本发明还涉及用于实施本发明方法的设备。

1. 一种用于生产纳米材料的合成方法，包括下列步骤：

-对第一流体进行加压，并且将所述第一流体加热到其临界温度以上的温度；

-对第二流体进行加压，并且将含有至少一种前体和/或反应物的所述第二流体加热到第二温度，所述第二温度低于第一温度且低于所述前体和/或反应物的热分解温度；以及

-控制所述第一流体和第二流体在第一混合区中的混合，以便在使所述前体和/或反应物转化成具有预定特征的纳米材料的温度下提供流体混合物；

-当流体在所述混合区中时，将所述流体混合物在所述温度下保持预定的反应时间；

-将所述流体混合物冷却到 100℃ 以下的温度；

-在一个步骤或多个步骤中使所述流体混合物膨胀；

其中，

-控制所述流体混合物的 ζ 电势和/或 pH 值，以保持所生产的材料悬浮在流体混合物中；通过加入酸和/或碱控制所述流体混合物的 pH 值来进行对混合流体的 ζ 电势的控制；以及/或者通过控制所述流体混合物中存在的电解质的浓度来控制所述流体混合物的 ζ 电势。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述第一混合区的上游流体的平均速度与所述第一混合区中的平均速度的比例(v/v_{mix})为至少 2，例如至少 4，优选至少 8，例如至少 16。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中，所述混合区的上游流体的平均速度被确定为所讨论的流体流的体积流量除以流体流进入混合区的混合区入口的横截面积。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法，其中，将所述混合区的平均速度被确定为通过混合区的总体积流量除以混合区的特征横截面积，所述特征横截面积通常：

-对于横截面积恒定的管状混合区例如圆柱状混合区，为底部的面积；

-对于漏斗状混合区，为流体进入混合区处的面积与混合流体离开混合区处的面积之间的平均值；

-对于文丘里管型混合区，为在收缩前面的横截面积。

5. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，通过混合区的总体积流量与混合区的体积的比例大于 1/s，例如大于 2/s，优选大于 5/s，例如大于 10/s。

6. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，至少部分所述加热和/或转化包括通过微波进行加热和/或激发。

7. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，至少一种所述流体至少部分被与含有生产的所述纳米材料的流体混合物的热交换加热，由此提供对含有生产的所述纳米材料的所述流体混合物的冷却。

8. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述流体混合物的所述冷却包括在所述第一冷却步骤之后的另外冷却步骤。

9. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，通过控制在所述第一混合区中的压力和温度获得具有预定特征的纳米材料。

10. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述纳米材料的预定特征包括控制晶体大小和/或结晶度和/或晶相和/或晶体大小分布和/或晶体组成和/或晶体形状。

11. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，在混合之前向第一和/或第二流体加入酸和/或碱。

12. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，通过在混合之前向所述第一和/或第二流体中加入一种或者多种电解质来进行对所述流体混合物中的电解质的浓度的控制。

13. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，将所述流体混合物在所述温度下维持预定的反应时间，包括向混合区中的混合流体以如下方式添加热量，使得在混合区中获得所述混合流体的基本均匀的温度。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中，通过将混合区中的流体暴露于微波来添加热量。

15. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述第二流体是和/或包括用于所述转化的至少一种前体和/或反应物。

16. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 以半连续或连续的方式生产所述纳米材料。

17. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述流体混合物的压力在 100 巴~1000 巴的范围内, 例如在 150 巴~500 巴的范围内, 优选在 150 巴~350 巴的范围内, 例如在 150 巴~300 巴的范围内。

18. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述流体混合物的压力被用于控制所述纳米材料的外形和形态。

19. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 在进入所述第一混合区之前将所述第一流体加热到至少 450℃ 的温度, 例如加热到至少 500℃ 的温度, 优选加热到至少 550℃ 的温度, 例如至少 600℃, 并且将所述第二流体加热到最高 250℃ 的温度, 例如最高 200℃, 控制所述流体流的质量流量比例以便在所述第一混合区中获得快速混合和预定的温度。

20. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述第一混合区中的温度在 100℃~600℃ 的范围内, 例如在 100℃~500℃ 的范围内, 优选在 150℃~450℃ 的范围内, 例如在 150-400℃ 范围内, 更优选在 175℃~400℃ 的范围内, 例如在 250℃~400℃ 的范围内。

21. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 在所述第一混合区中的温度高于 100℃, 例如高于 150℃, 优选高于 200℃, 例如高于 250℃, 更优选高于 300℃, 例如高于 350℃。

22. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 生产所述纳米材料的所述预定反应时间在 0.01 秒~5 分钟的范围内, 例如 0.1 秒~2 分钟, 优选在 5 秒~1 分钟的范围内, 例如 5 秒~30 秒, 更优选在 10 秒~25 秒的范围内, 例如在 10 秒~20 秒的范围内。

23. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述前体和/或反应物在流体混合物中的浓度在 0.001 摩尔/l~30 摩尔/l 的范围内, 例如在 0.01 摩尔/l~20 摩尔/l 的范围内, 优选在 0.1 摩尔/l~10 摩尔/l 的范围内, 例如在 0.2 摩尔/l~10 摩尔/l 的范围内, 更优选在 0.5 摩尔/l~5 摩尔/l 的范围内。

24. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 含有所述纳米材料的所述流体混合物的 ζ 电势在 $\pm 10\text{mV}$ ~ $\pm 70\text{mV}$ 的范围内, 例如在 $\pm 20\text{mV}$ ~ $\pm 65\text{mV}$ 的

范围内, 优选在 $\pm 25\text{mV}$ ~ $\pm 60\text{mV}$ 的范围内, 例如在 $\pm 30\text{mV}$ ~ $\pm 55\text{mV}$ 的范围内, 更优选在 $\pm 30\text{mV}$ ~ $\pm 50\text{mV}$ 的范围内, 例如在 $\pm 35\text{mV}$ ~ $\pm 50\text{mV}$ 的范围内。

25. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述流体混合物的 pH 值在 6 以下, 例如 5 以下, 优选 4 以下, 例如 3 以下, 甚至更优选 2.5 以下, 例如 2。

26. 根据权利要求 1~24 中任一项所述的方法, 其中, 所述流体混合物的 pH 值高于 8, 例如高于 9, 优选高于 10, 例如高于 10.5, 更优选高于 11, 例如高于 12。

27. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述前体和/或反应物选自水; 氨; 肼; 金属醇盐和/或半金属醇盐; 和/或金属醋酸盐和/或半金属醋酸盐; 和/或金属草酸盐和/或半金属草酸盐; 和/或金属丙酮酸盐和/或半金属丙酮酸盐, 例如金属和/或半金属乙酰基丙酮酸盐, 例如金属和/或半金属六氟乙酰基丙酮酸盐; 金属和/或半金属的盐; 金属硫酸盐和/或半金属硫酸盐; 金属硝酸盐和/或半金属硝酸盐; 和/或金属和/或半金属碳酸盐以及它们的组合。

28. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 通过热分解和/或通过一种或者多种化学反应引起所述转化。

29. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述流体选自和/或包含氢、水、醇类、氨、二氧化碳、肼、醚类、酯类、具有 5~20 个碳原子的烷烃、具有 5~20 个碳原子的烯烃以及它们的混合物。

30. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述反应包括至少一种溶胶-凝胶型反应。

31. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述前体和/或反应物包含至少一种醇盐。

32. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述前体和/或反应物包含水。

33. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 包含水的反应物中的任一种反应物的浓度之间的比例以及水与所述一种或者多种前体的比例在 1~35 的范围内, 例如在 1.5~15 的范围内, 优选在 2~15 的范围内, 例如在 3~15 的范围内, 更优选在 4~12 的范围内, 例如在 5~19 的范围内。

34. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述流体之一包含分散或悬浮在其中的纳米颗粒材料。

35. 根据权利要求 34 所述的方法, 其中, 根据所述方法生产分散或悬浮有所述纳米材料的材料, 并且将其循环到所述第一混合点。

36. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 将预热的第三流体引入并且与含有所述第一和第二流体的所述流体混合物进行混合。

37. 根据权利要求 36 所述的方法, 其中, 所述第三流体包含稳定剂和/或催化剂和/或其他前体和/或反应物。

38. 根据权利要求 36 或 37 所述的方法, 其中, 所述引入所述第三流体是在用于混合所述第一和第二流体的所述第一混合区中进行的。

39. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 在所述第一混合点的下游位置引入一种或多种另外的流体, 所述流体还包含一种或者多种前体和/或反应物。

40. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 至少部分所述加热和/或转化包括通过微波进行激发和/或加热。

41. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中, 在所述第一混合点和/或第二混合点和/或第三混合点之后的加热至少部分通过使用微波加热来进行的。

42. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所形成的所述纳米材料的结晶度为 30%以上, 例如 50% 以上, 优选 60%以上, 例如 70%以上, 甚至更优选 80%以上, 例如 90%以上。

43. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述纳米材料的平均微粒尺寸低于 30 纳米, 例如低于 25 纳米, 优选低于 20 纳米, 例如低于 15 纳米, 更优选低于 10 纳米, 例如低于 5 纳米。

44. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述纳米材料是以球、空心球、圆柱、针、丝、管、双壁和/或多壁管、薄片、菱形结构的形式。

45. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述纳米材料包括芯-壳结构。

46. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述纳米材料是以胶态悬浮体的形式。

47. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 生产胶态悬浮体, 并且所述胶态悬浮体中的所述纳米材料的浓度最高达到 30 重量%, 例如最高达到 20 重量%, 优选最高达到 10 重量%, 例如最高达到 5 重量%。

48. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 生产胶态悬浮体, 并且所述胶态悬浮体中的所述纳米材料的浓度高于 0.1 重量%, 例如高于 0.5 重量%, 优选高于 1 重量%, 例如高于 5 重量%。

49. 一种使悬浮于具有 ζ 电势和 pH 值的流体中的纳米材料沉积的方法, 所述方法包括改变流体的一种或多种条件, 例如 ζ 电势、pH 值、压力或温度, 以使纳米材料沉淀。

50. 根据权利要求 49 所述的方法, 其中, 所述沉淀是通过改变流体的 pH 值和/或 ζ 电势来完成的。

51. 根据权利要求 49 或 50 所述的方法, 所述方法还包括根据权利要求 1~48 中任一项或多项所述的方法生产具有悬浮的纳米材料的流体。

52. 根据前述任一项权利要求所述的方法, 其中, 所述沉淀的纳米材料以涂层和/或膜的形式沉积在基底上。

53. 根据权利要求 52 所述的方法, 其中, 所述沉积至少部分通过改变 ζ 电势来引起的。

54. 根据权利要求 52 或 53 所述的方法, 其中, 在所述基底的表面上的所述沉积至少部分通过膨胀到含有所述基底的室和/或压力容器中来引起的。

55. 根据权利要求 52~54 中任一项所述的方法, 其中, 在所述基底的表面上的沉积是通过将包含所述流体混合物的所述流体混合物引入到包含基底并且包含所述流体混合物的抗溶剂的室和/或压力容器中来进行的, 由此使所述纳米材料沉积在所述基底的表面上。

56. 根据权利要求 52~55 中任一项所述的方法, 其中, 所述抗溶剂包括超临界态的二氧化碳。

57. 根据权利要求 52~56 中任一项所述的方法, 其中, 在基底的表面上进行所述沉积期间和/或之后使所述纳米材料经受微波。

58. 根据权利要求 52~57 中任一项所述的方法, 其中, 所述层的厚度低于 1 微米, 例如低于 0.5 微米, 优选低于 100 纳米, 例如低于 50 纳米, 优选低于

30 纳米，例如低于 20 纳米。

59. 根据权利要求 52~58 中任一项所述的方法，其中，所述基底的表面上的所述纳米材料包含小于 30 分子层，例如小于 20 分子层，优选小于 10 分子层，例如小于 5 分子层。

60. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述纳米材料包含一种或者多种氧化物和/或一种或者多种氢氧化物和/或一种或者多种氮化物 and/或一种或者多种氧基氮化物 and/或一种或者多种碳化物和/或一种或者多种硫化物或它们的组合。

61. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述纳米材料包含一种或多种金属和/或一种或者多种半金属。

62. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述纳米材料包括下列的一种或多种元素以及它们的组合：Ti、Zr、Al、Si、Zn、Ge、Ba、Sr、Fe、Ni、Co、Yt、Ce、Bi、Te、Se、Sc、Au、Ag、Pd、Pt、Pb、Ru。

63. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中，所述纳米材料包括钛酸盐和/或锆酸盐。

64. 通过前述任一项权利要求所述的方法获得的纳米材料，所述纳米材料优选悬浮于流体中。

65. 一种用于实施权利要求 1~63 中任一项所述的方法的设备，包括：

-第一管道系统，包括用于将所述第一流体加热到第一温度的第一加热单元；

-第二管道系统，包括用于将第二流体加热到第二温度的第二加热单元；
以及

-连接所述第一管道系统和第二管道系统的连接单元。

66. 根据权利要求 65 所述的设备，其中，所述连接单元包括用于产生第一流体和第二流体的紊流混合的混合装备。

67. 根据权利要求 65 或 66 所述的设备，其中，所述设备还包括纳米分离室。

68. 一种设备，其具有权利要求 1~63 中任一项所述的特征。

纳米材料的生产

技术领域

本发明涉及例如以纳米微粒的胶态悬浮体形式和/或作为在基质表面上包含这类纳米微粒的涂层和/或薄膜的纳米材料的生产方法。本发明还涉及实施本发明方法的设备。

背景技术

在许多技术应用中对纳米材料的兴趣日益增加。这些纳米结构的材料是开发和利用纳米科技的许多尝试的基础。它们表现出与较大尺寸的相同材料显著不同的性能。在过去的十年中，通过应用新的实验方法表征纳米级别的材料，已经显著地改善了对纳米结构材料的了解。这已经导致合成具有空前性能的独特新材料。对于纳米结构的涂层，根据对初级粒子或晶粒尺寸的纳米控制，可以调控诸如弹性模数、强度、硬度、延展性、扩散性和热膨胀系数等物理性能。对于纳米结构的粉末，诸如表面积、溶解度、电子结构以及导热性等参数是独特依赖于尺寸的。

可以开发这些纳米结构材料的新型性能，并且可以通过在不同的工业中使用这些纳米结构材料来开发许多新的应用。潜在应用的例子包括：新材料例如改进的热电材料、电子学、涂层、半导体、高温超导体、光学纤维、光学屏障、照相材料、有机晶体、磁性材料、形变合金、聚合物、导电聚合物、陶瓷、催化剂、电子学、涂料、涂层、润滑剂、杀虫剂、薄膜、复合材料、食品、食品添加剂、杀菌剂、遮光剂、太阳能电池、化妆品、用于控制释放和靶向的药物释放系统等。

解决和开发这些使用新材料的有前途的应用通常需要对生产这些纳米结构材料的性价比进行改进。确定性能的关键参数是初级粒子（晶粒）尺寸、初级粒子的尺寸分布、化学组成和化学纯度以及粉末的表面积，而与价格相关的主要参数是容易处理以及适宜大规模生产。过去已经将许多技术应用于制备微米微粒或纳米的微粒。亚微米微粒的传统技术包括喷雾干燥、冷冻干燥、球磨

以及流体研磨，它们能够生产微米范围的粉末。生产亚微米材料的制造技术包括高温汽相技术例如火焰法合成和等离子体电弧方法，它们能够生产由初级粒子的硬或软团聚物构成的纳米级粉末。

溶液-溶胶-凝胶和热液合成是用于生产具有纳米级初级粒子或晶粒的细微粒的主要低温工艺。

溶胶-凝胶处理被广泛地使用，因为它是通用的技术，其能够从许多粉末、膜、纤维、球、整料、气凝胶、干凝胶以及涂层形式的材料生产均匀的高纯度相对小初级颗粒尺寸的细微粒。前体可以是金属有机物、金属、无机盐等。

溶胶-凝胶工艺的主要缺点是消耗时间的，并且在处理后需要诸如干燥和煅烧等处理。在传统的溶胶-凝胶工艺中，必需将产物煅烧最少达到 24 小时，以获得结晶产品。除了使用更高的能量和更复杂的工艺外，它具有出现初级颗粒充分生长以及比表面积可能被降低达到 80% 的所不希望的结果。

在几乎一个世纪中，热液处理已经被用于批量合成宽范围的精细的所述氧化物粉末如纳米材料。术语热液涉及使用水作为反应介质以及施加高压和高温于所述的介质。主要的缺点是相对长的反应和老化时间，例如在低温到中等温度下需要数小时到数天，以及在较高温度下非常腐蚀性的环境。而且，所述纳米产品的特征大大地受到诸如加热速度、温度、前体和/或反应物浓度的因素的影响。通常，结果是具有宽微粒尺寸分布的产品，并且难以获得具有纳米范围内非常确定特征的均匀产物。

Arai 和 Adschiri (US 5,635,154) 公开了一种用于生产精细的氧化物微粒的工艺，其通过在水中和在亚临界或超临界条件下将金属盐进行热分解。该工艺包括将含有金属盐的预混合液体泵入到具有加热区和后续冷却区的导管中。在该导管的末端，安置了排出阀，通过该排出阀将所生产的材料排放到收集室中。可以以连续或半连续方式实施该工艺，并且对于某些化合物和反应条件可以得到纳米材料。然而，它没有公开诸如初级颗粒尺寸和二级颗粒尺寸、颗粒尺寸分布等重要特征以及如何控制这些特征的信息。没有提供关于混合的信息，并且该工艺具有许多缺点。

Pessey 等人 (US 0203,207A1) 公开了一种在接近临界或超临界条件下的涂层工艺。将要涂布的颗粒保持分散在反应混和物中，至少一种前体溶解于至

少一种溶剂中，并且置于超临界或微亚临界的压力和温度下，接着通过将温度提高到热分解温度以上和/或通过适当反应物的作用引发所述前体或多种前体的转化，这样将涂层材料的膜沉积在所述颗粒的表面上，之后使液体成为气态以去除溶剂。

Lester 等人 (WO 2005/077505A2) 公开了一种逆流混合反应器用于在高温水中连续合成金属或金属氧化物的纳米微粒，其与之前的反应器设计相比具有改进的颗粒尺寸和外形。公开所述混合是在热压或超临界流体与稠密流体之间进行，并且该公开涉及混合室的特定设计。

尽管已知的方法和设备可能具有生产纳米材料的潜力，但是它们仍然受困于能够有效地生产均匀尺寸的纳米材料，并且用于生产所述材料的设备通常会被所形成的材料堵塞。根据本发明，已经发现非均匀尺寸分布和堵塞通常出现的原因来自于使用热和/或冷却以获得形成纳米材料所需要的工艺条件。在进行连续生产时或者在进行浴法以使流体达到所需要的处理条件时，可以在混合流体的过程中或之后进行加热和/或冷却。

常见地通过以热交换器的方式将热添加到反应容器的壁，对其中发生导致形成纳米材料的反应的流体进行加热。由此，在反应器内部产生热边界层，例如在以下位置：

- 接近反应器壁的流体的温度是如此高以致反应物被破坏；
- 反应器中部的流体的温度是如此低以致发生不希望的反应。

除此之外，加热流体所需要的时间通常非常长，这样发生不期望的反应。

此外，以类似热交换器的方式将热量施加到混合装置中的组合也形成热边界层，在所述混合装置中两种流体混合以形成纳米材料。效果通常是仅在热源附近（通常是混合设备的壁）的流体混合物中形成纳米材料。这些接近表面的局部形成纳米材料经常会导致在表面上沉积纳米材料，特别是当所形成的纳米材料从液体中沉淀时，这导致混合设备的堵塞。

尽管可以极大地影响热交换器的设计以使热边界层沉淀最小化，但是在表面上的沉积仍可能会发生，这倾向于堵塞流体通道。

因此，尽管之前建议的许多工艺和设备已经显示能够在短时间生产流水作业上和在实验室规模上生产纳米材料，但它们仍似乎受困于不能够升级至更

长时间的生产流水作业和更高的产出。

发明内容

到目前为止,广泛商业开发纳米技术的主要缺点是以可承受的成本大规模地生产具有足够均匀性和可重复生产性的纳米材料,以便使它们在市场上具有竞争力。

本文中的纳米材料通常包括纳米颗粒如微粒、晶体等。需要理解本文中所述的纳米材料优选被解释为广泛术语。所述纳米材料可以包括单纳米颗粒、纳米颗粒群、纳米颗粒团聚体如粉末、所述纳米颗粒的胶态悬浮体、基底上包括所述纳米颗粒的薄膜或涂层或者甚至包括所述初级颗粒的体材料中的任何材料。本发明追求的不同方面满足以下目的中的一个或者多个目的:

本发明的一个目的可以是解决纳米材料的质量和实用性,其通过提供一种制备这些材料的方法,该方法能够生产比直到目前已知的方法更均匀的纳米材料,即纳米材料具有高的纯度和/或可控的颗粒形态、和/或小的平均直径和/或窄的尺寸分布、和/或更加可控的相和/或结构。

本发明的另一个目的可以是提供一种方法,该方法允许在与目前相比更短的处理时间内和/或在更低的温度下和/或用更可控的生长温度和/或用更可控的形态例如更可控的结晶度和/或外形,生产所述高质量的纳米材料。

本发明的另一个目的可以是提供一种适合大规模生产这些纳米材料的方法,所述纳米材料具有更均一和/或均匀的性能,而不受困于现有技术的问题例如经常堵塞管道。

本发明的另一个目的可以是提供一种改进的方法,该方法将流体和/或化学反应物和/或引发剂和/或前体和/或催化剂引入到反应区中,例如避免目前已知设计经常出现的入口管道的堵塞。

本发明的另一个目的可以是提供一种改进的方法,该方法将稠密流体中的化学反应控制在近临界或超临界条件下。

本发明的另一个目的可以是提供一种方法,该方法减少或消除后处理步骤,例如干燥和煅烧的需要。

此外,本发明目的是提供一种根据上述方法生产纳米材料的设备。

另外,本发明的一个目的可以是提供通过上述方法获得的产品以及使用所

述产品的应用。

通过以下优选的本发明实施方式，可以获得本发明的这些目的和优点，其中由以下描述，本发明的这些目的和优点是明显的。

在第一个方面中，本发明涉及纳米材料的合成。因此，根据本发明的方法的优选实施方式包括通过以下方式来生产纳米材料：

- 对第一流体进行加压，并且将所述第一流体加热到超过其临界温度的温度；

- 对第二流体进行加压，并且将含有至少一种前体和/或反应物的所述第二流体加热到第二温度，所述第二温度低于第一温度且低于所述前体和/或反应物的热分解温度；以及

- 混合并且优选控制混合所述第一流体和第二流体，优选在第一混合区中，使得在使所述前体和/或反应物转化成纳米材料的温度下提供流体混合物，优选所述纳米材料具有预定的特征。

选择所述第一流体和/或第二流体的加热和加压以便所混合的流体具有形成纳米材料所需要的条件。然而，所述形成可以是吸热的，并且为了保持纳米材料通常以优选的速率形成，可以将热量添加到流体混合物中，并且该方法可以优选包括将所述流体混合物在所述温度下保持预定的反应时间，而流体混合物在混合区中。而且，该方法可以优选包括将所述流体混合物冷却至低于 100 °C，并且在一个或多个步骤中膨胀所述流体混合物。

根据本发明的优选实施方式，本发明可以优选包括控制所述流体混合物的 ζ 电势和/或 pH 值，以便保持所生产的材料悬浮在流体混合物中。可以通过加入酸和/或碱控制所述流体混合物的 pH 值来完成对所混合流体的 ζ 电势的控制；和/或者可以至少通过控制在所述流体混合物中存在的电解质的浓度来控制所述流体混合物的 ζ 电势。

通过这种控制 ζ 电势和/或 pH 值的方法，可以提供稳定的悬浮液，并且所生产的纳米材料的沉淀和沉积风险可以变得非常有限，这样可以避免所生产的纳米材料在流道中沉积所引起的堵塞。

如上所述，许多本发明的优选实施方式包括加入热量；在混合区中，可以提供加热以维持混合流体的温度。在所述实施方式中，优选避免流体或流体混

合物的不均匀加热,所述不均匀加热可以导致过热点,在过热点的温度局部比目标温度高。因此,在优选的实施方式中,至少部分所述加热和/或转化包括通过微波进行加热和/或激发。

可替换地或者另外,本发明的方法可以优选包括至少一种所述流体至少部分被与含有所生产的纳米材料的流体混合物的热交换加热,由此提供对含有所生产的纳米材料的所述流体混合物的冷却。

在特别优选的实施方式中,将所述流体混合物保持在所述温度下预定的反应时间内,可以优选包括在混合区内以如下方式向混合流体中加入热量,使得在混合区内获得所述混合流体的基本均匀的温度。优选所述加入热量是通过在混合区中将流体暴露于微波来进行的。

根据本发明的优选实施方式,所述混合可以优选以如下方式来进行,即在混合区中所述混合流体快速获得基本上空间均匀的温度分布,例如实质上避免混合区中的过热点。在许多优选的实施方式中,所述快速混合通过将所述流体以喷射流引入混合区中来获得的,所述喷射流通常从某种意义上所述第一混合区的上游流体的平均速度与所述第一混合区中的平均速度的比例(v/v_{mix})为至少 2,例如至少 4,优选至少 8,例如至少 16。

优选地,可以将所述混合区的上游流体的平均速度确定为将所述流体流的体积流量除以所述流体流进入混合区的混合区入口的横截面积;优选地,可以将所述混合区中的平均速度确定为通过混合区的总体积流量除以该混合区的特征横截面积。所述特征横截面积通常:

- 对于横截面积恒定的管状混合区例如圆柱状混合区,为底部的面积;
- 对于漏斗状混合区,为流体进入混合区处的面积与流体离开混合区处的面积之间的平均值;
- 对于文丘里管形混合区,为在收缩的前面的横截面积。

可替换地或者与其结合,通过混合区的总体积流量与混合区的体积的比例优选可以高于 1/s,例如高于 2/s,优选高于 5/s,例如高于 10/s。

在许多本发明的实施方式中,所述第一流体还可以进一步是和/或包括所述转化的前体和/或反应物。

在本发明的许多应用中,以半连续或连续的方式生产纳米材料。本发明的

优选实施方式可以是以连续方式生产所述的纳米材料。

通常，所述流体的压力在 100 巴~1000 巴的范围内，例如在 150 巴-500 巴的范围内；优选在 150 巴~350 巴的范围内，例如在 150 巴~300 巴的范围内。混合所述流体之后的温度通常在 100℃~600℃的范围内，例如在 100℃~500℃的范围内，优选在 150℃~450℃的范围内，例如在 150℃~400℃的范围内，甚至更优选在 175℃~400℃的范围内，例如在 250℃~400℃的范围内。

在许多本发明的实施方式中，混合温度高于 100℃，例如高于 150℃，优选高于 200℃，例如高于 250℃，更优选高于 300℃，例如高于 350℃。

进一步在本发明的许多应用中，生产所述纳米材料的反应时间在 0.01 秒~5 分钟的范围内，例如 0.1 秒~2 分钟，优选在 5 秒~1 分钟的范围内，例如 5 秒~30 秒，更优选在 10 秒~25 秒的范围内，例如在 10 秒~20 秒的范围内。

所述前体和/或反应物的浓度可以在 0.001 摩尔/l~30 摩尔/l 的范围内，例如在 0.01 摩尔/l~20 摩尔/l 的范围内，优选在 0.1 摩尔/l~10 摩尔/l 的范围内，例如在 0.2 摩尔/l~10 摩尔/l 的范围内，更优选在 0.5 摩尔/l~5 摩尔/l 的范围内。

另一个实施方式还包括将第三预热流体引入到含有所述第一和第二流体的所述流体混合物中。可以在与所述第一和第二流体基本相同的位置或者在所述第一混合点的一个或者多个下游位置引入所述第三流体。所述第三流体可以进一步包含稳定剂和/或催化剂和/或其他前体和/或反应物。所述稳定剂可以包括表面活性剂例如螯合剂和/或离子例如电解质。

还可以在相同位置和/或在所述第一混合点的其他下游混合点引入其他流体，所述其他流体还可以包括一种或者多种其他的前体和/或反应物。

根据本发明的合适前体和/或反应物可以从水、氨、肼、醇盐、醋酸盐、草酸盐、丙酮酸盐例如乙酰基丙酮酸盐、例如六氟乙酰基丙酮酸盐、金属盐、金属硫酸盐、金属硝酸盐和/或它们的组合中选择。

可以通过热手段和/或通过化学反应引起所述转化。

在所述流体中的本发明流体可以从水、醇类、氨、二氧化碳、醚类、酯类、具有 5~20 个碳原子的烷烃、具有 5~20 个碳原子的烯烃以及它们的混合物中选择。在本发明的某些实施方式中，所述流体可以是基本相同的流体，以便作为所述转化的溶剂，在某些具体应用中，所述流体可以参与化学反应。

在优选的实施方式中，所述前体和/或反应物可以包含至少一种醇盐，例如金属和/或半金属醇盐。在本发明的多个实施方式中，所述前体和/或反应物还可以含有水。

在一些具体的实施方式中，其中根据本发明合成的所述纳米材料是氮化物和/或氧基氮化物 (oxonitride)，氨和/或肼可以是优选的溶剂和/或前体和/或反应物。

许多优选的实施方式包括控制反应物之间的比例，以便控制所合成的具体纳米材料的特定相或性能。在优选的实施方式中，反应物之一包含水，水与所述一种或者多种前体之间的浓度比例在 1~35 的范围内，例如在 1.5~15 的范围内，优选在 2~15 的范围内，例如在 3~15 的范围内，甚至更优选在 4~12 的范围内，例如在 5~19 的范围内。

在本发明的许多应用中，所述流体混合物包含分散或悬浮在其中的纳米颗粒材料。所述分散和/或悬浮的颗粒材料分散或悬浮材料可以根据本发明来生产，并且可以被回收用于引入的第一混合点。

通常希望控制所述流体中生产的所述纳米材料的稳定性。在本发明的许多方面中，通过调节温度和/或压力使所述纳米材料在所述流体混合物中被稳定化。另外，可以通过控制所述流体混合物的 ζ 电势使所述纳米材料在所述流体混合物中被稳定化，所述控制是通过控制所述流体的 pH 进行的。在优选的实施方式中，含有所述纳米材料的所述流体混合物的 ζ 电势可以在 $\pm 10\text{mV}$ ~ $\pm 70\text{mV}$ 的范围内，例如在 $\pm 20\text{mV}$ ~ $\pm 65\text{mV}$ 的范围内，优选在 $\pm 25\text{mV}$ ~ $\pm 60\text{mV}$ 的范围内，例如在 $\pm 30\text{mV}$ ~ $\pm 55\text{mV}$ 的范围内，更优选在 $\pm 30\text{mV}$ ~ $\pm 50\text{mV}$ 的范围内，例如在 $\pm 35\text{mV}$ ~ $\pm 50\text{mV}$ 的范围内。

也可以通过控制所述流体混合物中的电解质的浓度来控制所述流体混合物中的纳米材料的 ζ 电势。这些电解质可以包括不参与所述前体和/或所述反应物的所述转化的电解质。

在本发明的许多应用中，pH 被维持在 6 以下，例如 5 以下，优选 4 以下，例如 3 以下，更优选 2.5 以下，例如 2。这些应用的例子是酸催化的反应。在其他的一些应用中，pH 可以被维持在碱性条件下，例如以便催化碱催化反应。在这些应用中，pH 可以高于 8，例如高于 9，优选高于 10，例如高于 10.5，

更优选高于 11，例如高于 12。

发明的详细描述

参考附图，后面将更详细地描述本发明及其特别优选的实施方式，在所述附图中：

图 1~7 显示根据本发明的优选实施方式的各种实施方式、结果和细节。

这些附图是示意性的，并为了说明的目的而显示。

图 1 显示了本发明的优选实施方式的流程示意图。在将所述流体引入混合区之前，对两个流体流即流体 1 和流体 2 进行加压（未显示）并且在热交换器中进行加热，之后通过在冷却器中进行冷却而在所述混合区之后淬灭流体混合物中的反应，并且通过膨胀阀使所述流体混合物膨胀，以生产纳米材料的胶态悬浮液。通常第二流体包含至少一种前体和/或反应物。通常将流体 1 加热到超过其临界温度的温度，并且可以将流体 2 预热到低于所述第一流体的温度且低于所述第一流体的热分解温度的温度。进一步地，还可以将酸或碱和/或电解质加入到至少一种所述流体中，以控制在所述混合区中的所述流体混合物的 pH 值和/或 ζ 电势，以保持所生产的所述材料悬浮。

图 2 显示本发明的优选实施方式的流程示意图，其进一步包括在将第三流体引入到所述混合区以与所述流体 1 和流体 2 进行混合之前对第三流体进行加压和预热。所述流体流 3 可以还包括前体和/或反应物和/或酸或碱和/或电解质，用于控制所述混合区中所述流体混合物的 pH 值和/或 ζ 电势，以保持生产的所述材料悬浮。

图 3 是本发明的优选实施方式的示意图。该工艺可以由下列三个步骤组成：制备初级前体、反应和混合区以及制备涂层或膜的步骤。这些步骤的顺序以及排除和/或组合这些步骤中的一步或两步对于不同的应用可以是有利的。本发明可以在上述三个步骤中被分成预定的时间，例如用于制备前体的时间 t_{pre} ，用于混合的时间 t_{mix} ，反应时间 t_{react} 以及形成涂层或膜的时间 t_{coat} 。

在本发明的一个优选实施方式中，可以在预定的混合点将至少两种反应物流进行混合。反应物流可以是前体和流体如醇类、氨、 CO_2 、酸或水的混合物。这些前体可以包括至少一种金属醇盐、金属醋酸盐、金属氮化物、金属硫酸盐或金属氯化物。此外，反应物流可以是流体或流体混合物。可以通过加入盐或

/和惰性物来改变反应物流的性质。另外,可以向反应物流中加入氧化剂如 H_2O_2 或还原剂如 H_2 或尿素。不同的反应流不需要包含相同的流体。在进入混合点之前,可以将反应物流加热到期望的温度。此外,可以在混合点之前将两种或者多种反应流进行混合。将要被混合的反应流的数目可以是 2~5 或更多。混合的时间 t_{mix} 可以从 1 秒~15 分钟变化。

反应物流的一种或者多种可以包含惰性材料和/或催化剂和/或晶核材料 (seeding material) 和/或酸性或碱性物。

在优选的实施方式中,一种和/或多种物流被加热过度,这在混合区中形成了温度梯度。在工艺过程中,反应物流的流速可以是恒定的或变化的。此外,这些反应物流可以具有不同的流速。在具有两种流流动系统的具体实施方式中,反应物流 1 的流速 F_1 比反应物流 2 的流速 F_2 高得多,例如 $F_1 \gg F_2$ 。流速可以以可控的方式变化,例如 $F_1 \gg F_2$ 或 $F_1 > F_2$ 或 $F_1 = F_2$ 或 $F_2 > F_1$ 或 $F_2 \gg F_1$ 。在多流动系统中,每种流动的流速可以根据期望的工艺条件而变化。

在混合步骤中可以包括额外的微波,这将得到更佳和更均匀和/或更快的混合。

可以在混合点以及工艺的后期启动反应。反应持续给定的时间 t_{reac} , t_{mix} 与 t_{reac} 可以相同。在实施方式中,总反应时间可以不超过 5 分钟,优选可以低于 90 秒,例如在 0.1 秒~30 秒的范围内。

在反应期间,从混合点 1 所获得的反应混合物可以在混合点之后以可控的方式被加热或/和冷却。可以在反应期间的任何点进行加热和/或冷却处理。此外,可以使用微波对反应混合物进行处理,这可以有助于克服低温或中等温度下不同的能量障碍。微波可以有助于控制不同晶体方向的形成,并且增强结构和尺寸性质。可以在反应期间的任何点加入微波处理。如果该工艺在工艺期间包括微波处理,则在工艺的不同位置的微波强度可以不同。

在任何点的反应期间,都可以在所述混合区中加入一种或者多种另外的反应物和/或催化剂和/或晶核和/或盐和/或惰性材料。

在反应期之后,可以从所述工艺中以悬浮液形式回收本发明所生产的微粒。该悬浮液可以是稳定的或沉淀物,这依赖于悬浮液性质例如 pH 值、离子强度、加入稳定剂和 ζ 电势。

在优选的实施方式中,将这些颗粒循环到混合区中,并且可以引入到工艺中作为同质和/或异质的晶核和/或催化剂材料。在另一个实施方式中,在所述混合和反应区中,循环的所制备颗粒可以被涂布不同的材料。

此外,在特定的实施方式中,所述颗粒可以用于涂布基底,其中在工艺开始之前,将所述基质置于涂布容器中。所述基底可以是任何形状的任何材料,例如板、球、空心球、圆柱、毛刷(wisp)以及不同形状的组合。此外,所述基底还可以是载体材料。

作为本发明的颗粒还可以用于制备薄膜。薄膜的厚度可以低于 100nm,晶体大小可以低于 50nm,例如低于 20nm,优选低于 10nm。

在涂布或制备膜期间,可以加入微波以改进最终产品的性能。涂布和制备膜的时间 t_{coat} 可以在 1 分钟以下~45 分钟的范围内。

用于许多应用的优选实施方式包括图 3 所示步骤的组合。例如,溶胶-凝胶工艺可以与热液处理组合。首先,可以进行形成溶胶-凝胶核,接着进行热液处理。溶胶-凝胶和热液工艺包括上面所述的一个或者多个步骤。

图 4 显示根据本发明的优选实施方式生产多金属化合物的流程示意图,其例子是生产 $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$ 作为涂层。通过三步混合工艺生产多金属化合物,其包括三个后续混合区用于加入反应物。将还含有前体和/或反应物的流体进行加压(未显示),并且可以在引入到所述后续混合区之前被预热。在所述后续混合区之间的进一步加热或冷却还可以在所述混合区之间进行。

需要注意的是,为了生产胶态悬浮液形式的相同材料,可以进行没有涂布步骤的类似工艺流程图。在说明性实施例 3 中对该图进行进一步描述。

图 5 显示了根据本发明的优选实施方式生产多金属化合物的流程示意图,其例子是生产类似于图 4 的 $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$ 作为涂层,但是,其中所有前体和/或反应物的混合是在所述第一混合区中进行的,其中来自所述混合区的所述流体混合物可以进一步使用微波来激发和/或加热,并且可能在进入所述容器中之前随后于基底上进行涂布和/或形成薄膜。如图中膨胀阀的位置所显示的,涂层和/或膜形成可以在升高的压力下进行。

需要注意的是,为了生产胶态悬浮液形式的相同材料,可以进行没有涂布步骤的类似工艺流程图。在说明性实施例 4 中对该图进行进一步描述。

图6显示了根据本发明方法在所述混合区中于三种不同的温度和230巴的稳定压力下生产的纳米晶体氧化锆的实验颗粒尺寸分布。通过小角度X射线散射确定的所述颗粒尺寸分布以及类似的颗粒尺寸可以由X射线衍射测量来确定。如从图中所看出的,所有的实验都达到数纳米的平均颗粒尺寸(1纳米=10Å)以及窄的尺寸分布。还看出在这些条件下,随着提高温度,平均尺寸和尺寸分布的宽度都会提高。实施例2中将对实验进一步描述。

如结合图3所示,混合区1优选可以包括通过将微波传输到混合区内进行加热。适合用于通过微波对流体混合物进行混合和加热的设备被示意显示在图7a中。

设备10包括高压流动单元10a,其被设计成能承受该工艺的工艺条件。流动单元10a配备有透明的高压窗10b。在微波发生器(MW)中产生微波,通过波导器10c传递,并且通过窗10b被引入到流动单元10c中,在此处微波的能量被分散到通过单元10a流动的流体混合物中。所分散的能量导致流体混合物的温度增加(或者温度的维持),并且还可能造成在流体混合物中化学反应的加速,由此允许使用较低的温度获得具有预定特征的纳米材料。此外,根据本发明的实施方式用于加热的微波的应用允许进行非常快速和可控的加热,由此解决了许多涉及现有工艺的问题例如堵塞,这样达到了比现有技术更可控地生产具有预定特征的纳米材料。在图7a中,设备10被显示为具有两个入口和一个出口。然而,还可以提供其他的入口,例如四个入口以匹配图1中所示的实施方式。可以在该工艺的其他阶段应用设备10,例如在图1的混合点2,在此处将额外的试剂加入到来自混合点1的输出中。

图7b显示了与图7a中之一相似的设备12。尽管MW、流动单元12a以及窗12b和波导器12c都与图7a所对应的相同,但是设备12仅具有一个入口。根据本发明,仅具有一个入口的设备12可以与根据本发明所使用的热交换器组合使用,或者作为所述热交换器的替换使用,特别是图1~5中所示被称作为加热器的热交换器。

实施例1: 连续生产TiO₂

使用图1所示的工艺流程图,生产根据本发明的纳米晶体TiO₂悬浮液。

将含有5重量%、0.1M的NH₄OH水的异丙醇(Tc=235.6℃,并且Pc=53.7)

用作流体 1, 流体 2 是 0.1 M 的异丙氧基钛的异丙醇溶液(ACROS 98%)。在混合之前, 将 10ml/分钟的流体 2 加压到 300 巴, 并且加热到 175°C 的温度; 将 10ml/分钟的流体 1 加压到 300 巴, 并且加热到 432°C, 以获得 320°C 的混合温度。流体混合物的 pH 值检测为 9.5。入口管中的速度与混合之后的速度之比为 4。

在通过阀膨胀之前, 在热交换器中冷却所述流体混合物。

粉末 X 线衍射显示出生产了锐钛矿型二氧化钛的完全结晶产品, 其晶体大小为 $11\text{nm} \pm 3\text{nm}$ 。通过小角度 X 射线散射测量获得颗粒尺寸为 12nm, 这确证了由粉末 X 线衍射获得的颗粒尺寸。

实施例 2: 连续生产氧化锆

使用图 1 所示的工艺流程图来生产本发明的纳米晶体氧化锆悬浮液。使用蒸馏水作为流体 1, 0.1M 的醋酸锆 $\text{Zr}(\text{ac})_4$ 水溶液作为流体 2。在混合之前, 将两种流体都加压到 230 巴。流体 1 的流速为 15ml/分钟, 流体 2 的流速为 5ml/分钟。在混合之前, 将流体 2 预热到 50°C 的温度, 将流体 1 预热到 410°C~620°C 范围内的温度, 以便在混合区中获得 300°C~450°C 范围内的温度。

图 6 显示了这些结果。从图中可以看出, 对于所有的温度, 生产了直径为数纳米的纳米晶体氧化锆。进一步地, 还看出平均粒径和颗粒尺寸分布的宽度会随着温度而增加。

粉末 X 线衍射显示出所生产的氧化锆在所有三种温度下都是完全结晶的, 并且在低于临界温度的温度下生产出四方晶相, 在接近临界温度下 (375°C) 生产出四方晶相和单斜晶相的混合物, 在高温下单斜晶相是主要的。

因此, 通过适当选择操作条件可以控制纳米材料的特征。

说明性实施例 1: 生产具有结晶相混合物的 TiO_2

含有混合晶相的纳米材料对于许多实际应用都是重要的。根据本发明的一个方面, 这些混合晶相可以从前体混合物中生产, 所述前体混合物包含两种或者更多种金属醇盐、金属氮化物、金属硫酸盐或金属盐, 以在相同的金属氧化物产品中获得不同的晶相。可以从某些金属前体中合成不同的晶相。例如, 使用异丙氧基钛和氨基草酸钛的混合物会得到锐钛矿型和金红石晶相, 而氨基草酸钛可以用于在低温下合成金红石晶相。

说明性实施例 2: 稳定的和/或掺杂的金属氧化物

掺杂的金属氧化物和/或稳定的金属氧化物对于许多技术应用是重要的, 例如光催化或固体氧化物燃料电池。根据本发明, 可以通过在流体 2 或者在单独的反应物流、反应物流 3 中引入所述掺杂金属的前体, 来生产这些掺杂的或稳定的金属氧化物。

说明性实施例 3: PZT 涂层-三步混合

根据本发明, 通过图 4 中所显示的三步混合工艺可以生产 PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) 涂层。反应物流 1 可以是在进入混合点 1 之前被预热的二氧化钛前体, 例如异丙氧基钛。反应物流 2 可以是在进入混合点之前被预热的氧化锆前体, 例如正丙氧基锆。根据本发明的另一个方面, 反应物流 1 和反应物流 2 也可以在进入混合点 1 之前混合。还可以将一种或者多种螯和配体和/或稳定剂和/或催化剂引入到混合点 1 以稳定溶胶。反应物流 3 可以是在进入混合点 2 之前被预热的铅前体, 例如醋酸铅。反应物流 1~3 可以含有相同的溶剂, 或者一种或多种流可以含有不同的溶剂。在混合点之后, 可以生成两种稳定的溶胶, 可以使用稳定剂例如二乙醇胺。还可以引入酸。可以通过控制反应物流的流量和浓度来改变 Zr 和 Ti 之间的计量比。

在反应和混合区中的温度可以低于 500°C , 优选在 100°C ~ 375°C 的范围内。压力还可以高于流体的临界点, 优选在 100 巴~450 巴的范围内。反应和混合的总时间可以小于 90 秒, 优选小于 45 秒。在反应和混合期间, 可以采用微波处理。微波可以降低结晶温度以及稳定最终产品的性能。在混合和反应期间所形成的颗粒可以被用于涂布预先安装的基底。可以在涂布容器中进行涂布处理, 所述涂布处理可以包括微波处理。涂层可以具有小于 200nm 的厚度, 优选小于 50nm, 其晶体大小小于 20nm, 并且具有窄的晶体大小分布。

说明性实施例 4: PZT 涂层-一步混合

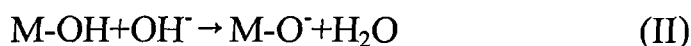
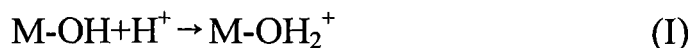
根据本发明以及说明性实施例 3 中所解释的生产本发明的 PZT 涂层和膜; 然而可以在图 5 中所示意描述的一步中进行所有前体的混合。

说明性实施例 5: 通过控制 ζ 电势和/或 pH 值稳定流体中的纳米材料

溶解在电解质中的固体颗粒在其表面上吸附特定的离子例如 $-\text{COOH}$ 、 OSO_3H 和 NH_2 , 因此产生了电势, 它在实验上被确定为 ζ 电势。这些表面基

团会与酸或碱反应以提供稳定的电荷。胶体的稳定性涉及 ζ 电势, 需要至少 $\pm 30\sim 50\text{mV}$ (绝对标准) 的 ζ 电势来获得稳定的悬浮液、溶液或浆料。

含水金属氧化物的表面化学是复杂的, 但是通常氢离子和氢氧根离子可以确定为含水金属氧化物溶胶的电势:



溶液的 pH 对颗粒的稳定性有非常大的影响, 并且在一定 pH 下, 净电荷为零。该点被称作为“零点电荷” zpc。当 $\text{pH} > \text{zpc}$ 时, 等式(II)是主导的, 微粒带负电荷; 而当 $\text{pH} < \text{zpc}$ 时, 等式(I)是主导的, 微粒带正电荷。氧化物的 ζ 电势在低 pH 值下是正的, 在高 pH 值下是负的。

ζ 电势依赖于 pH 值与 zpc 的偏差以及 ζ 电势吸引溶液中带相反电荷的离子的事实。因此, ζ 电势涉及电解质浓度, 对于二氧化钛, ζ 电势会在 KCl 浓度提高时而降低。二氧化钛的金红石晶相的 zpc 是 6.0, 而锐钛矿晶相的 zpc 是更低的 pH。pzc 还依赖于粉末中的杂质以及分散剂。如果存在表面活性剂、螯合剂或其他稳定剂, 则它们的吸附会决定表面电荷。

除了影响所制备的微粒或胶体的稳定性之外, 根据本发明的许多反应物都是酸或碱催化的, 因此在生产所述纳米产品的所述工艺期间控制 pH 是重要的。由溶胶-凝胶制备硅凝胶和/或微粒是显示在微粒形成过程中控制 pH 的重要性的例子。氧化硅溶胶-凝胶工艺的水解和浓缩都可以是酸或催化剂催化的。两者的组合是最佳的。根据所使用的催化剂, 可以改变最终产品的性能。类似的考虑被认为根据本发明生产宽范围的过渡金属氧化物是重要的。

在本发明的许多实施方式中, 通过向流体 1 和/或流体 2 中加入酸和/或碱, 或者通过控制在被引入所述混合区之前流体 1 和/或流体 2 中的电解质的含量, 来控制混合区中流体的 pH 值和/或 ζ 电势。

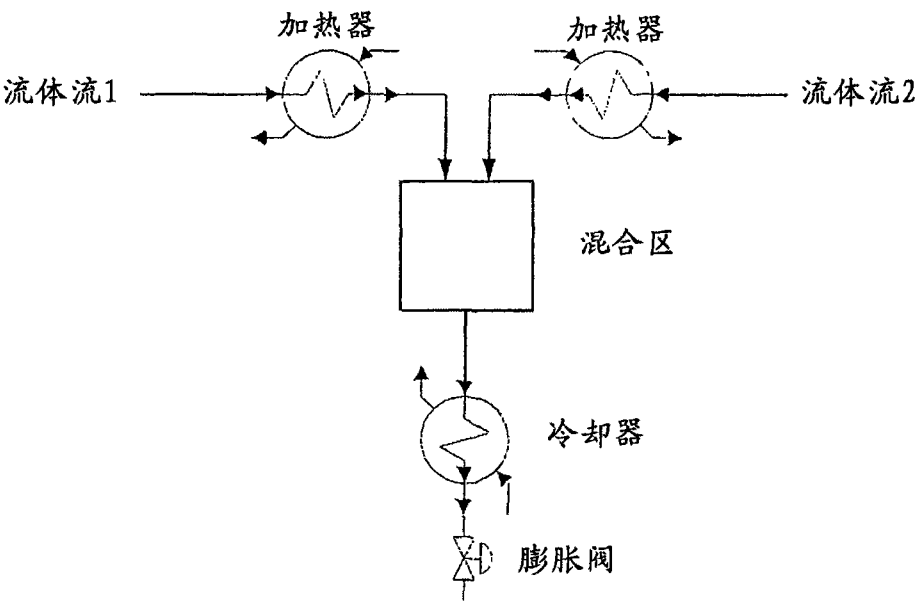


图 1

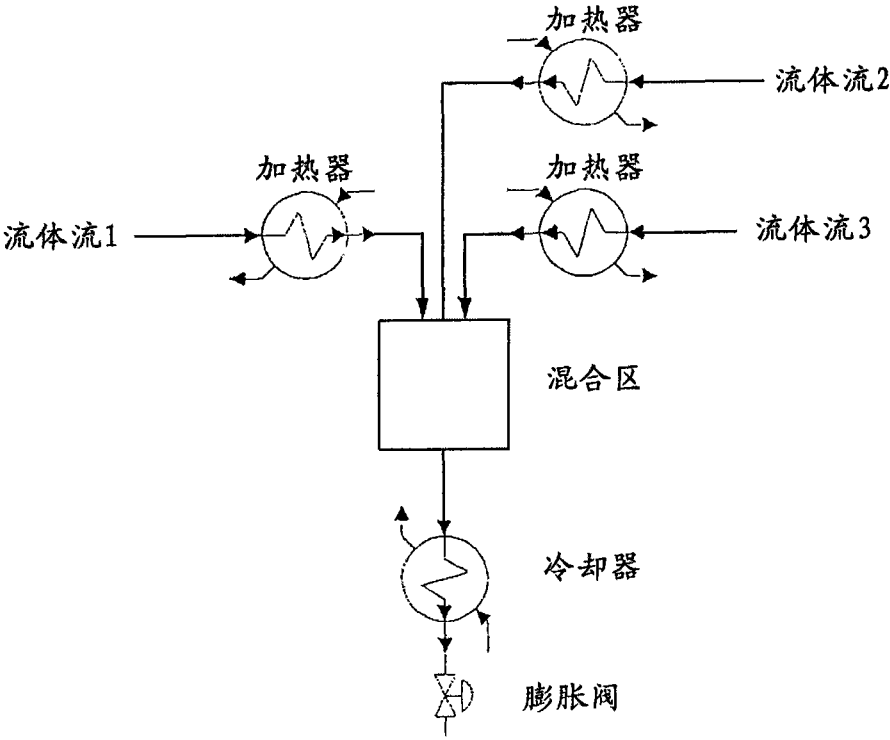


图 2

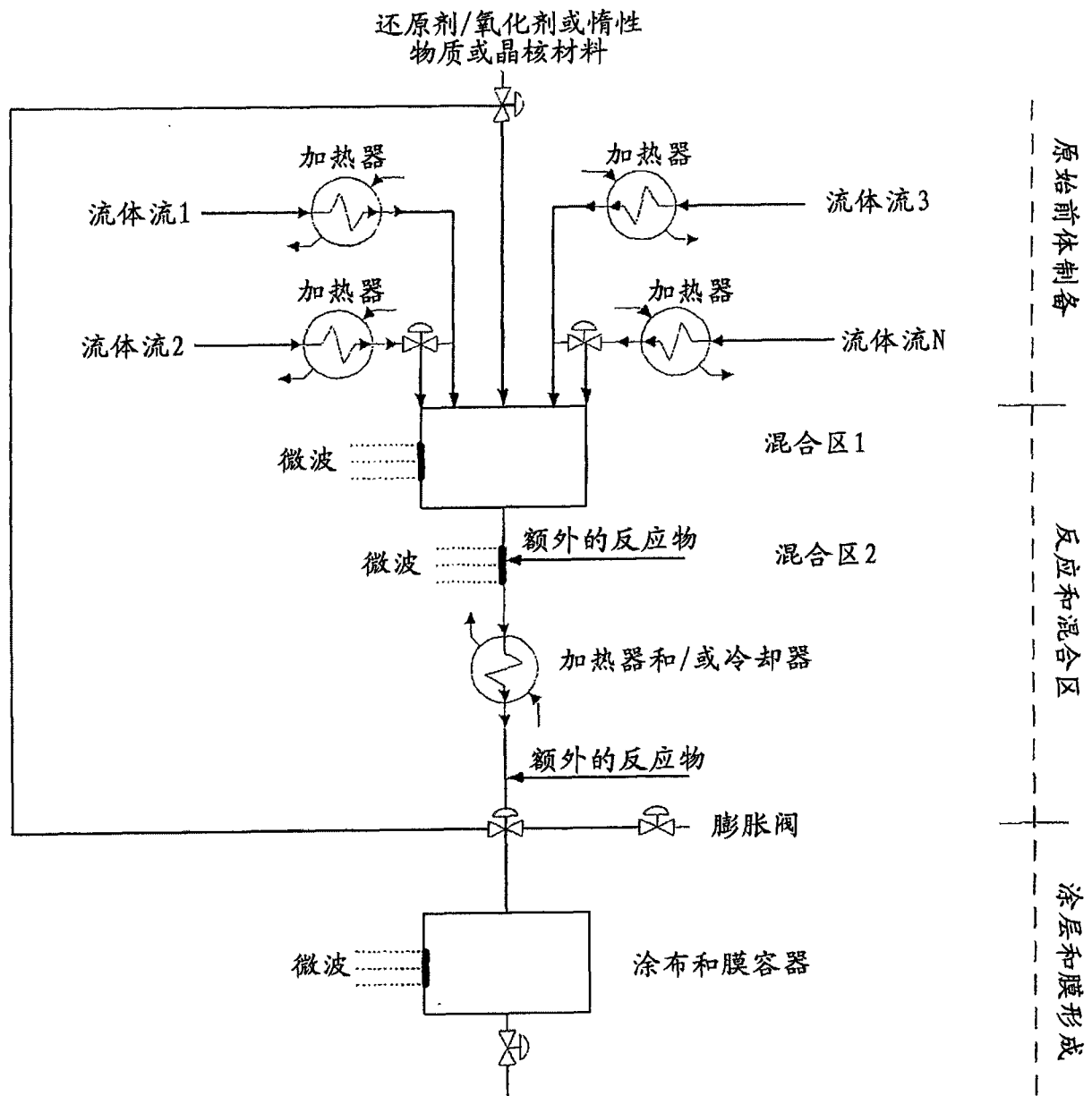


图 3

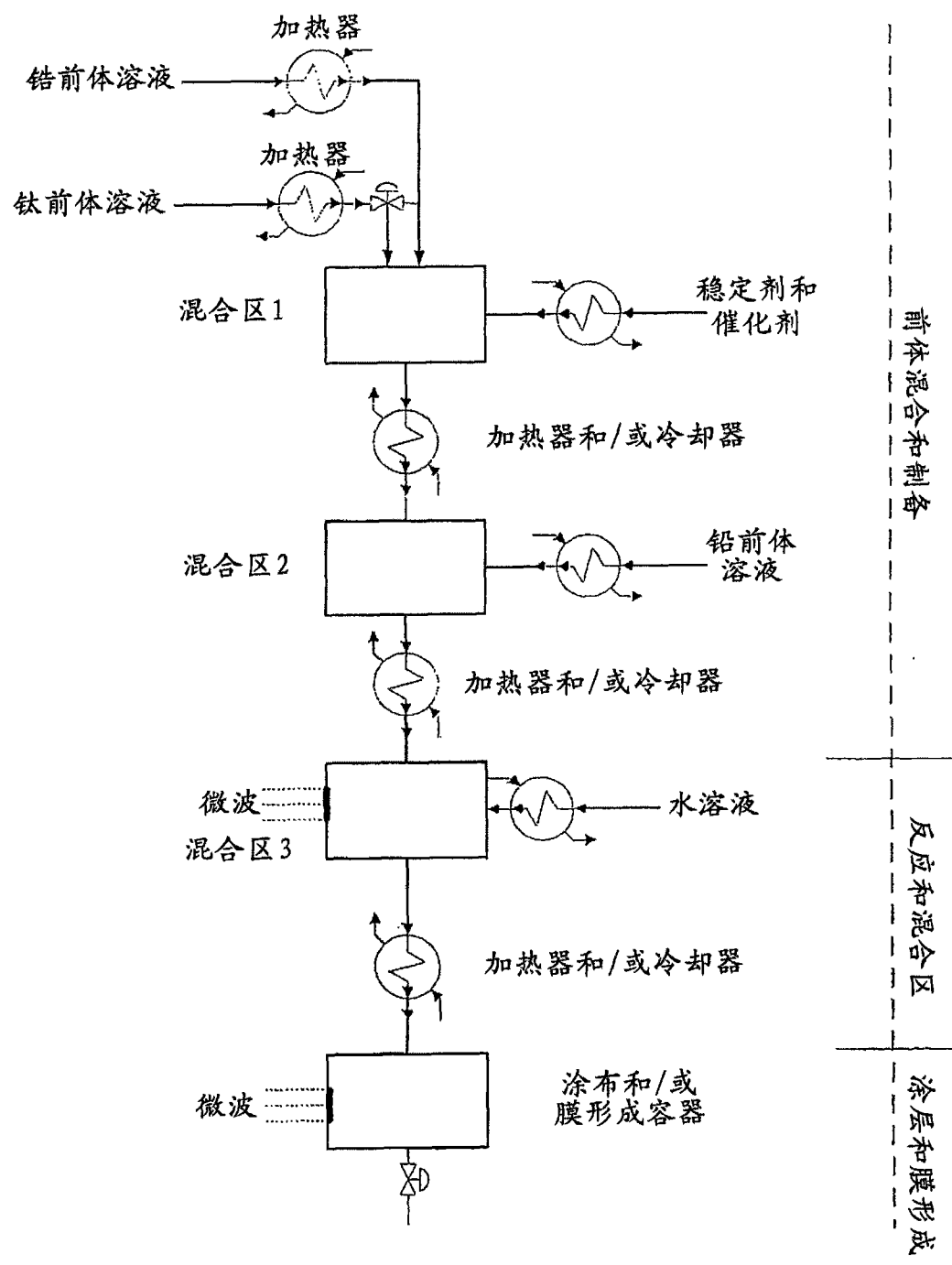


图 4

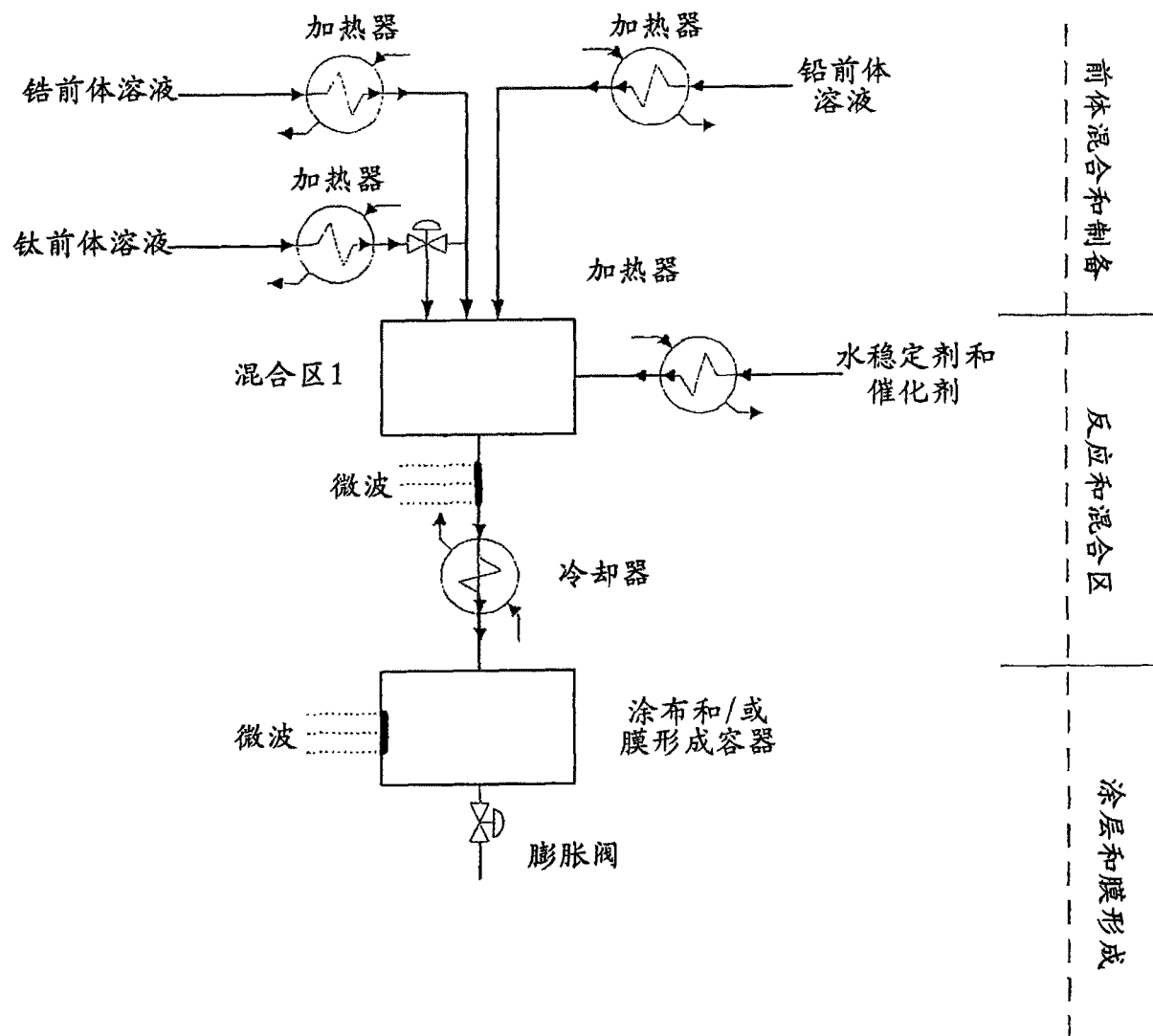


图 5

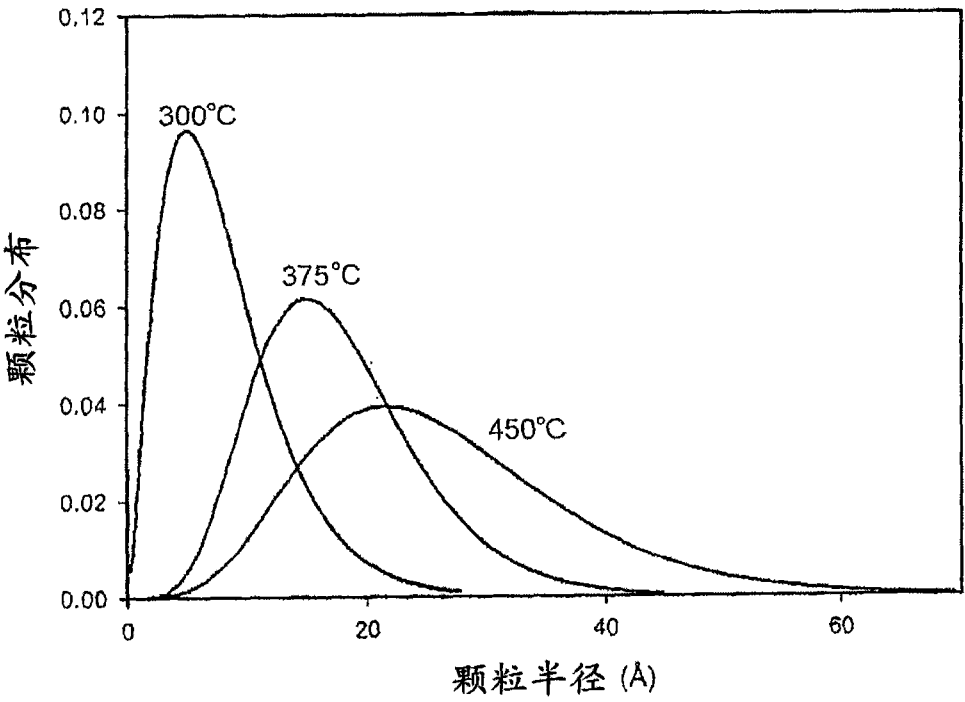


图 6

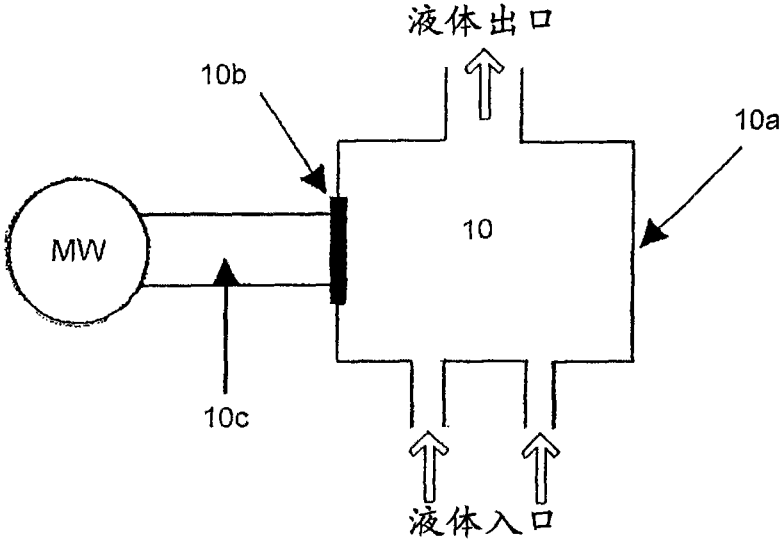


图 7a

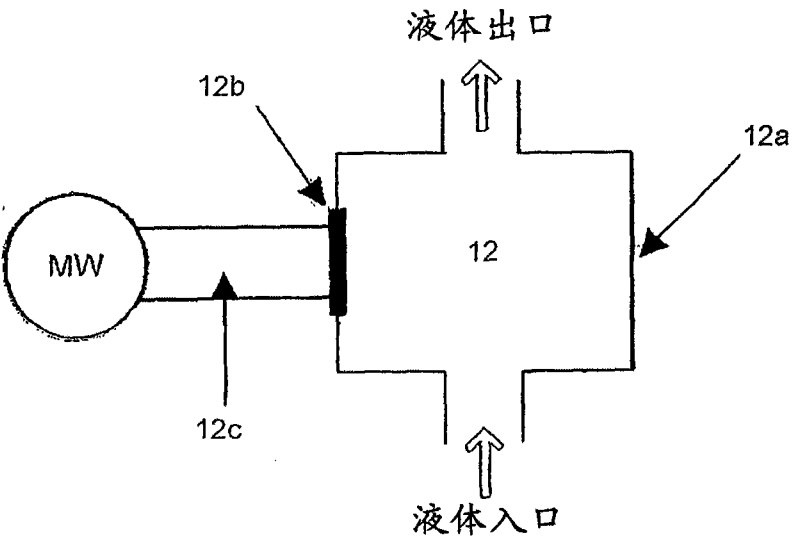


图 7b