

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188156号
(P4188156)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 19/00 (2006.01)
H O 1 M 4/02 (2006.01)
H O 1 M 4/38 (2006.01)
C O 1 B 19/04 (2006.01)
C O 1 B 33/027 (2006.01)

B O 1 J 19/00 N
 H O 1 M 4/02 Z
 H O 1 M 4/38 Z
 C O 1 B 19/04 C
 C O 1 B 33/027

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-178913 (P2003-178913)
 (22) 出願日 平成15年6月24日(2003.6.24)
 (65) 公開番号 特開2005-13795 (P2005-13795A)
 (43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)
 審査請求日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100108062
 弁理士 日向寺 雅彦
 (72) 発明者 松井 功
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝 研究開発センター内

審査官 中澤 登

(56) 参考文献 特開平06-247712 (JP, A)
 特開平05-070123 (JP, A)
 特開平06-254384 (JP, A)
 特開平04-170306 (JP, A)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子形成方法及び粒子形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の材料を含有する液滴を形成する工程と、
 反応容器の中で前記液滴を熱分解させることによりコア部を形成する工程と、
 前記反応容器の中で、前記第1の材料とは異なる第2の材料を含有する原料気体を熱分解
 させることにより前記コア部を被覆するシェル部を形成する工程と、
 を備えたことを特徴とする粒子形成方法。

【請求項2】

前記反応容器の一端から他端に向けたキャリアガスの流れを形成し、前記液滴は、前記原
 料気体よりも、前記キャリアガスの流れの上流側から前記反応容器内に導入されることを
 特徴とする請求項1記載の粒子形成方法。

【請求項3】

前記液滴を熱分解させる温度は、前記原料気体を熱分解させる温度よりも低いことを特徴
 とする請求項1または2に記載の粒子形成方法。

【請求項4】

前記液滴を熱分解させる温度を下げる還元剤を前記液滴に添加することを特徴とする請求
 項3記載の粒子形成方法。

【請求項5】

反応容器と、
 第1の材料からなるコア部の原料となる液滴を生成する液滴生成部と、

10

20

前記液滴生成部により生成された液滴を前記反応容器に導入する液滴導入部と、
前記第 1 の材料とは異なる第 2 の材料からなるシェル部の原料となる原料気体を前記反応容器に導入する気体導入部と、
前記反応容器に導入された前記液滴を熱分解させて前記コア部を形成し、前記原料気体を熱分解させて前記コア部を被覆する前記シェル部を形成する加熱手段と、
を備えたことを特徴とする粒子形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子形成方法および粒子形成装置に係り、特に気相中で 2 重構造の微粒子を形成する粒子製造方法および粒子製造装置に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

ナノメートルサイズの微粒子は、比表面積（単位体積あたりの表面積）が大きく、量子サイズ効果など従来にない特性を有するため、新しい形態の物質として近年注目されている。このようなナノメートルサイズの微粒子は、微粒子の種類によって、触媒、電池電極、可視光 LED（light emitting diode）素子やディスプレイの蛍光体などに応用されている。

【0003】

例えば、リチウムイオン電池の電極として、リチウムの含有量の大きいシリコンを用いることによる容量増加が検討されている。しかし、充放電サイクルが繰り返されると、リチウムイオンの出入りにともない電極の体積変化が繰り返される結果として、構造が破壊されてしまうという問題があった。この問題を解決するために、ナノメートルサイズのシリコン粒子をカーボンで覆った構造が提案されている。そして、微細なシリコン粒子表面に極微小粒子を積層した粒子や、異なる組成の粒子を積層したコアとシェルとを有する粒子により高性能化が検討されている。

20

【0004】

なお、このような積層構造を有する粒子の一例としては、結晶質のシリコンからなるコアと、その周囲を被覆する厚み 1 ~ 2 nm の非晶質のシリコンからなるシェルと、を有するものが開示されている（例えば、非特許文献 1）。

30

【0005】

【非特許文献 1】

C. R. Gorla et al., J. Vac. Sci. Technol., A15(3), May/June 1997

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような積層構造の微粒子を形成する場合、コアとシェルとを所定のサイズまたは厚みで制御性よく形成することは容易でない。

【0006】

本発明は、かかる課題の認識に基づいてなされたものであり、その目的は、コア部とシェル部とが所定のサイズあるいは厚みを有し、しかも低コストで形成できる粒子形成方法及び粒子形成装置を提供することにある。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の第 1 の粒子形成方法は、第 1 の材料を含有する液滴を形成する工程と、反応容器の中で前記液滴を熱分解させることによりコア部を形成する工程と、前記反応容器の中で、前記第 1 の材料とは異なる第 2 の材料を含有する原料気体を熱分解させることにより前記コア部を被覆するシェル部を形成する工程と、を備えたことを特徴とする。

【0008】

ここで、前記反応容器の一端から他端に向けたキャリアガスの流れを形成し、前記液滴は、前記原料気体よりも、前記キャリアガスの流れの上流側から前記反応容器内に導入され

50

るものとする事ができる。

【0009】

また、前記液滴を熱分解させる温度は、前記原料気体を熱分解させる温度よりも低いものとする事ができる。

【0010】

また、前記液滴を熱分解させる温度を下げる還元剤を前記液滴に添加するものとする事ができる。

【0011】

一方、本発明の粒子形成装置は、反応容器と、第1の材料からなるコア部の原料となる液滴を生成する液滴生成部と、前記液滴生成部により生成された液滴を前記反応容器に導入する液滴導入部と、前記第1の材料とは異なる第2の材料からなるシェル部の原料となる原料気体を前記反応容器に導入する気体導入部と、前記反応容器に導入された前記液滴を熱分解させて前記コア部を形成し、前記原料気体を熱分解させて前記コア部を被覆する前記シェル部を形成する加熱手段と、を備えたことを特徴とする。

10

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。

まず、本発明者が本発明に至る過程で検討した形成方法について説明する。

【0013】

図8は、本発明者が本発明に至る過程で検討した粒子の形成装置を表す模式図である。すなわち、同図は、気体原料を用いて微粒子を形成する装置の要部を表した模式図である。

20

【0014】

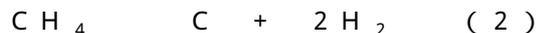
原料タンク100に貯蔵される原料であるシリコン原料は、窒素ガスにより気化されて、導入部102から反応容器101に導入される。反応容器101の内部は、キャリアガス導入部104を介して、予め、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気とされている。シリコン原料ガスが導入された反応容器101は、ヒータ105によって600～700に加熱され、原料ガスはヒータ105から熱エネルギーを受け取り、例えば式(1)なる化学反応をおこす。



原料ガスは分解されてSi(シリコン)を生成し、Si同士が合体して微粒子Siになる。

30

次に、この反応容器101の後段に第2の原料として、メタン(CH₄)をガス導入部103から導入する。CH₄は、ヒータ105から熱エネルギーを受け取り、例えば式(2)なる化学反応をおこす。



このようにして、第2の原料は、反応容器101内で分解して生成物(C)を生じる。この生成物は、前述した微粒子Si上に析出してシェルを形成する。これら生成物質は、反応容器101から不活性ガスと共に排出されてクーラ107に導かれ、室温付近まで冷却される。

【0015】

冷却された生成物質は、各粒子が互いに凝集しないよう例えば脂肪酸塩などの界面活性剤溶液(液中のひとつひとつの分子中に親水基(水になじみやすい)と親油基(疎水基ともいい、油になじみやすい)をあわせもったもの)中に供給されて混合される。

40

【0016】

その後、界面活性剤溶液と混合された微粒子は、界面活性剤溶液に溶け込んだ状態で保存部108に保存される。

【0017】

しかしながら、上述のような方法により2重構造の微粒子を形成する場合、同一の反応容器101の前段で気体を原料としてコア部を気相形成し、後段で気体を原料としてシェル部を気相形成するために、コア部とシェル部のサイズあるいは厚みについて精密に制御

50

することが困難であるという問題があった。

【0018】

一方、これを改善するために、第1の反応(コア部を生成する工程)と第2の反応(シェル部を生成する工程)とを分離しようとする、反応容器を少なくとも2段とすることが必要であるため、装置が複雑且つ大型化するという問題が生ずる。

【0019】

本発明は、かかる問題を解決すべく本発明に至った。以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態にかかる粒子形成装置の要部構成を表す模式図である。本実施形態においては、2重構造の粒子のコア部は、液滴を用いて形成し、シェル部は気体原料を用いた気相反応により形成する。

すなわち、本実施形態の粒子形成装置は、反応容器1と、液滴生成部50と、液滴生成部50により生成された液滴を反応容器1に液滴を導入する液滴導入部2と、反応容器1に原料ガスを導入する原料ガス導入部3と、反応容器1にキャリアガスとして窒素などの不活性ガスを導入する不活性ガス導入部4と、反応容器1の外壁に設けられる励起手段としてのヒータ5と、液滴導入部2に対向した設けられた排出部6と、排出部6を介して反応容器1から排出される生成された微粒子と不活性ガスが導入されるクーラ7と、クーラ7を通過した粒子を保存する保存部8と、保存部に貯蔵される粒子を含む溶媒から液体成分や表面付着物を取り除くヒータ9と、を備える。

【0021】

例えば、シリコンからなるコア部と、その周囲を取り囲むシェル部と、からなる2重構造の微粒子を形成する場合、コア部を形成するためのシリコン含有原料としては、液滴状のTES(tetra ethyl silane)を用いることができる。また、シェル部を形成する原料としては、メタン(CH₄)を用いることができる。これらコア部の原料、シェル部の原料、およびキャリアガスは、それぞれ専用のタンク(図示せず)に貯蔵されている。

【0022】

液滴生成部50において液滴状のTESを形成する場合、例えば、超音波やスプレーノズルなどを用いることができる。

【0023】

図2は、超音波によりTESの液滴を形成する方法を表す概念図である。すなわち、アルコールなどで適宜希釈したTESを貯留した容器52の中には、超音波により振動する振動子54が設けられている。振動子54を振動させることにより、容器52内のTESが気化し、TESの液滴が生成される。生成される液滴のサイズは、TESの希釈濃度や、容器52の大きさ、振動子54の形状、配置関係、超音波の周波数やパワーなどにより適宜制御可能である。

【0024】

図3は、スプレーノズルにより液滴を生成する方法を表す概念図である。すなわち、アルコールなどで適宜希釈したTESを貯留した容器56をスプレーノズル58に接続する。矢印Aの方向から所定のキャリアガスを所定の流速で流すと、ノズル58の絞り部における減圧効果により、容器56内のTESが引き出され、気化して液滴となり搬送される。この場合も、TESの希釈濃度や、スプレーノズル58の形状やサイズ、キャリアガスの流速などを適宜調節することにより、得られる液滴のサイズを制御することができる。

【0025】

再び図1に戻って説明を続けると、ヒータ5は、反応容器1内を化学反応がおこる所定の温度に加熱し保持するために反応容器1の外壁に設けられるが、好ましくは反応容器1の中央部近傍の外壁にのみ設けることが好ましい。これは、液滴導入部2、原料ガス導入部3、不活性ガス導入部4の反応容器1の入口付近で化学反応がおこると、各導入部の入口付近に反応生成物が付着し、それらの入口を塞ぐ可能性があるためである。また、生成さ

10

20

30

40

50

れた粒子が必要以上の大きさになるような粒子成長をさせないためでもある。

【0026】

また、保存部8は、内部に水もしくはエタノールもしくはメタノールなどの溶媒が溜められており、この溶媒中にキャリアガスが吹き込むように導入される。

【0027】

このような構成からなる第1の実施の形態の粒子製造方法について説明する。

【0028】

(1) まず、不活性ガスを不活性ガス導入部4から反応容器1に導入し、反応容器1から排出部6、クーラ7、保存部8、ヒータ9、フィルタ(図示せず)へと流れる気流をつくる。

10

【0029】

(2) 次に、ヒータ5により反応容器1内の温度を600~700 になるよう加熱する。このとき、反応容器1内の気圧は、大気圧すなわち約100キロパスカル程度とする。また、クーラ7内の温度は室温程度であり、気圧は大気圧すなわち約100キロパスカル程度に設定する。

【0030】

(3) 液滴生成部50において、少なくとも一種類のシリコン原料を含む液滴を生成し、その液滴を液滴導入部2から反応容器1に導入する。液滴の導入とほぼ同時に、シリコンを含有しないガスをガス導入部3から反応容器1に導入する。

20

【0031】

(4) 反応容器1内で、以下に示す熱分解反応である化学反応(3)、(4)がおこる。なお、これらの化学反応はヒータ5によって600~700 に加熱された領域(以下、「反応領域」と呼ぶ)でおこる。

【0032】

すなわち、供給されたTESの液滴は、反応容器1内で加熱され、液滴の内部で以下の分解反応が起こる。



このようにして、Si粒子が得られる。その平均径は、液滴のサイズより対応しているが、概ね約10nm程度である。

【0033】

一方、ガスとして供給された原料は、以下の反応によりC(炭素)を生成する。



生成したC(炭素)は、先に生成したSi粒子の表面上に析出する。

【0034】

また、反応容器1内では、キャリアガスの流れによって、原料ガス、Cにより表面を覆われたSi粒子、C₂H₄などの生成物が各導入部から排出部6方向に搬送される。そして、キャリアガスの流れにのって、生成したCにより表面を覆われたSi粒子が、排出部6に流れ、反応容器1から排出される。

【0035】

(5) 反応容器1から排出されたCにより表面を覆われたSi粒子を含むキャリアガスの温度は摂氏数100度であるため、クーラ7に導入し、室温程度にまで冷却される。

40

【0036】

(6) 冷却された粒子を含んだキャリアガスは、保存部8内部に溜められている溶媒中に導入される。溶媒を通過する際に、溶媒中にCにより表面を覆われたSi粒子は溶け込み、キャリアガスだけが保存部8外部の大気中に放出される。

【0037】

(7) Cにより表面を覆われたSi粒子は、溶媒中に溶け込んだ状態で保存される。Cにより表面を覆われたSi粒子を取り出す場合には、保存部8から溶媒を所望量汲み出して、溶媒をヒータ9により加熱し、溶媒成分を蒸発させて溶質であるCにより表面を覆われたSi粒子のみを析出させる。

50

【 0 0 3 8 】

図4は、このようにして形成した粒子の構造を表す模式断面図である。すなわち、この粒子は、シリコンからなるコア部10と、その周囲を覆うように設けられたCからなるシェル部12と、を有する。これらコア部10のサイズとシェル部12の厚みは、それぞれ所定の範囲に精密に制御されている。従来の方法により、このような2重構造の粒子を得るためには、図8に関して前述したように、少なくとも2段以上の反応炉を用いて合成する必要がある。つまり、コア部10とシェル部12をいずれも気体原料により形成すると、これら気体原料が混ざることにより、両者が混合して中間的な組成を有する領域が形成される場合が多い。この問題を解消するためには、コア部10とシェル部12とを別々の反応容器で形成しなければならず、装置が複雑且つ大型化してしまう。

10

【 0 0 3 9 】

これに対して、本実施形態によれば、コア部を形成するための原料として液滴を用い、シェル部を形成するための原料をガスとして供給することによって、一段の反応容器により、コア部とシェル部とを有する2重構造の粒子を合成できコストを低減させることができる。

【 0 0 4 0 】

このようにして析出されたCにより表面を覆われたSi粒子は、例えば、リチウム電池電極などの材料として使用することができる。

【 0 0 4 1 】

次に、図1及び図2を参照しつつ、本実施形態の第2の具体例について説明する。本具体例は、化合物半導体からなるコア部を合成し、その表面を成分の異なる半導体により被覆するものである。

20

例えば、化合物半導体としてCdSe（セレン化カドミウム）からなるコア部を合成する場合、原料としては、DMCd（DiMethylCadmium）とH₂Se（Hydrogen selenide）を用いることができる。また、これを被覆するシェル部としてZnS（硫化亜鉛）を形成する場合、原料としては、DMZn（DiMethylZinc）とH₂S（Hydrogen Sulfide）を用いることができる。これらの原料と、キャリアガスはそれぞれ専用のタンク（図示しない）に貯蔵されている。

【 0 0 4 2 】

また、ヒータ5は、前述したように、反応容器1の中央部近傍の外壁にのみ設けることが望ましい。これは、各導入部の入口付近に反応生成物が付着し入口を塞ぐことを防ぎ、また生成された粒子が必要以上の大きさになるような粒子成長を防ぐためでもある。

30

【 0 0 4 3 】

以下、本具体例の工程について説明する。

【 0 0 4 4 】

(1) まず、不活性ガスを不活性ガス導入部4から反応容器1に導入し、反応容器1から排出部6、クーラ7、保存部8、ヒータ9、フィルタへと流れる気流をつくる。

【 0 0 4 5 】

(2) ヒータ5により反応容器1内の温度を600～700 になるよう加熱する。このとき、反応容器1内の気圧は、約100キロパスカルし、クーラ7内の温度は室温程度、気圧は約100キロパスカルに設定する。

40

【 0 0 4 6 】

(3) 液滴生成部50において、DMCd（DiMethylCadmium）とH₂Se（Hydrogen selenide）を含む液滴を生成し、導入部2から反応容器1に導入する。液滴の導入とほぼ同時に、DMZn（DiMethylZinc）とH₂S（Hydrogen Sulfide）の蒸気をガス導入部3から反応容器1に導入する。

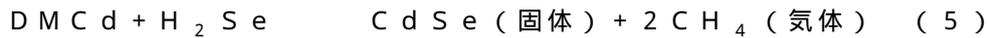
【 0 0 4 7 】

(4) 反応容器1内で、以下に示す式(5)、(6)の熱分解反応である化学反応がおこる。なお、化学反応はヒータ5によって600～700 に加熱された領域（以下、反応領域と呼ぶ）でおこる。

50

【0048】

供給された液滴は反応炉内で加熱され、液滴の内部で、以下の反応が起こる。



この反応の結果、CdSe粒子が得られる。その平均径は液滴のサイズにより対応しているが約10nm程度とすることができる。

【0049】

一方、ガスとして供給された原料は、以下の反応によりZnSを生成する。



生成したZnSは、先に生成したCdSe粒子の表面上に析出する。

【0050】

また、反応容器1内では、キャリアガスの流れによって、原料ガス、ZnSにより表面を覆われたCdSe粒子、CH₄などの生成物が各導入部から排出部6方向に移動されている。

【0051】

キャリアガスの流れにのって、生成したZnSにより表面を覆われたCdSe粒子が、排出部6に流れ、反応容器1から排出される。

【0052】

(5) 反応容器1から排出されたZnSにより表面を覆われたCdSe粒子を含むキャリアガスの温度は数100度であるため、クーラ7に導入されて、室温程度にまで冷却される。

【0053】

(6) 冷却された粒子を含んだキャリアガスは、保存部8内部に溜められている溶媒中に導入される。溶媒を通過する際に、溶媒中にZnSにより表面を覆われたCdSe粒子は溶け込み、キャリアガスだけが保存部8外部の大気中に放出される。

【0054】

(7) ZnSにより表面を覆われたCdSe粒子は、溶媒中に溶け込んだ状態で保存される。ここで、ZnSにより表面を覆われたCdSe粒子が必要な場合には、保存部8から溶媒を所望量汲み出して、溶媒をヒータ9により加熱し、溶媒成分を蒸発させて溶質となるZnSにより表面を覆われたCdSe粒子のみを析出させる。

【0055】

図5は、このようにして形成した粒子の構造を表す模式断面図である。すなわち、この粒子は、CdSeからなるコア部14と、その周囲を覆うように設けられたZnSからなるシェル部16と、を有する。これらコア部14のサイズとシェル部16の厚みは、それぞれ所定の範囲に精密に制御されている。従来の方法により、このような2重構造の粒子を得るためには、図8に関して前述したように、少なくとも2段以上の反応炉を用いて合成する必要があった。

【0056】

これに対して、本実施形態によれば、コア部の形成するための原料として液滴を用い、シェル部を形成するための原料としてガスとして供給することによって、一段の反応容器により、2重構造の粒子を合成できコストを低減させることができる。

【0057】

このようにして形成したZnSにより表面を覆われたCdSe粒子は、発光素子などの材料として用いることができる。

【0058】

次に、本実施形態の第3の具体例について説明する。本具体例は、酸化物半導体からなるコア部を合成し、その表面に成分の異なる半導体を被覆するものである。

【0059】

酸化物半導体の例としてTiO₂を合成する場合、原料としては、TTIP (Titanium Tetraisopropoxide) を用いることができる。また、被覆する半導体としてNb₂O₅を用いる場合、その原料としては、Nb(OC₂H₅)₅ (pentaethoxy niobium) を用い

10

20

30

40

50

ることができる。

【0060】

図1及び図2を参照しつつ、その製造方法の要部について説明すると、以下の如くである。

【0061】

(1) 不活性ガスを不活性ガス導入部4から反応容器1に導入し、反応容器1から排出部6、クーラ7、保存部8、ヒータ9、フィルタへと流れる気流をつくる。

【0062】

(2) ヒータ5により反応容器1内の温度を600～700になるよう加熱する。このとき、反応容器1内の気圧は約100キロパスカルとし、クーラ7内の温度は室温程度、気圧は約100キロパスカルと設定する。

10

【0063】

(3) 液滴生成部50においてTTIPを含む液滴を生成し、導入部2から反応容器1に導入する。液滴の導入とほぼ同時に、Nb(OC₂H₅)₅の蒸気をガス導入部3から反応容器1に導入する。

【0064】

(4) 反応容器1内で、以下に示す式(7)、(8)の熱分解反応である化学反応がおこる。なお、化学反応はヒータ5によって600～700に加熱された領域(以下、反応領域と呼ぶ)でおこる。

【0065】

20

供給された液滴は反応炉内で加熱され、液滴の内部で、以下の反応が起こる。



その結果TiO₂粒子が得られる。その平均径は液滴のサイズにより対応しているが約10nm程度とすることができる。

【0066】

一方、ガスとして供給された原料は、以下の反応によりNb₂O₅を生成する。



生成したNb₂O₅は、先に生成したTiO₂粒子の表面上に析出する。

【0067】

また、反応容器1内では、キャリアガスの流れによって、原料ガス、Nb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子、C₃H₆などの生成物が各導入部から排出部6方向に移動されている。

30

【0068】

キャリアガスの流れにのって、生成したNb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子が、排出部6に流れ、反応容器1から排出される。

【0069】

(5) 反応容器1から排出されたNb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子を含むキャリアガスの温度は数100度であるため、クーラ7に導入されて、室温程度にまで冷却される。

【0070】

40

(6) 冷却された粒子を含んだキャリアガスは、保存部8内部に溜められている溶媒中に導入される。溶媒を通過する際に、溶媒中にNb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子は溶け込み、キャリアガスだけが保存部8外部の大気中に放出される。

【0071】

(7) Nb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子は、溶媒中に溶け込んだ状態で保存される。ここで、Nb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子が必要な場合には、保存部8から溶媒を所望量汲み出して、溶媒をヒータ9により加熱し、溶媒成分を蒸発させて溶質となるNb₂O₅により表面を覆われたTiO₂粒子のみを析出させる。

【0072】

図6は、このようにして形成した粒子の構造を表す模式断面図である。すなわち、この

50

粒子は、 TiO_2 からなるコア部 18 と、その周囲を覆うように設けられた Nb_2O_5 からなるシェル部 20 と、を有する。これらコア部 18 のサイズとシェル部 20 の厚みは、それぞれ所定の範囲に精密に制御されている。従来の方法により、このような 2 重構造の粒子を得るためには、図 8 に関して前述したように、少なくとも 2 段以上の反応炉を用いて合成する必要があった。

【0073】

これに対して、本実施形態によれば、コア部の形成するための原料として液滴を用い、シェル部を形成するための原料としてガスとして供給することによって、一段の反応容器により、2 重構造の粒子を合成できコストを低減させることができる。

【0074】

このようにして形成した、 Nb_2O_5 により表面を覆われた TiO_2 粒子は、例えば、太陽電池などの材料として用いることができる。

【0075】

(第 2 の実施の形態)

次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。

図 7 は、本発明の第 2 の実施の形態を説明するための模式図である。同図については、図 1 に関して前述したものと同様の要素には同一の符号を付して詳細な説明は省略する。

【0076】

本実施形態の特徴のひとつは、原料を還元する還元剤を液滴中に含有させて反応容器 1 に導入する点にある。

以下、本実施形態の方法について説明する。

【0077】

(1) まず、不活性ガスをガス導入部 4 から反応容器 1 に導入し、反応容器 1 から排出部 6、クーラ 7、保存部 8、ヒータ 9、フィルタへと流れる気流をつくる。

【0078】

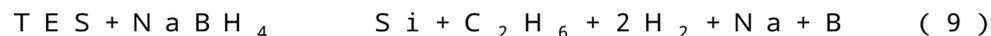
(2) ヒータ 5 により反応容器 1 内の温度を $200 \sim 400$ になるよう加熱する。このとき、反応容器 1 内の気圧は約 00 キロパスカルとし、クーラ 7 内の温度は室温程度、気圧は約 100 キロパスカルに設定する。

【0079】

(3) 液滴生成部 50 において、少なくとも一種の原料と還元剤とを含む液滴を生成し、導入部 2 から反応容器 1 に導入する。液滴の導入とほぼ同時に、ガスをガス導入部 3 から反応容器 1 に導入する。さらに液滴の導入とほぼ同時に、原料を還元するガスとして H_2O を導入部 4 から反応容器 1 に導入する。

【0080】

(4) 反応容器 1 内で、還元剤である $NaBH_4$ の働きにより以下に示す式 (9) の還元反応である化学反応がおこる。なお、化学反応は、前述した反応式 (3)、(4) よりも低温の $200 \sim 400$ に加熱された領域でおこる。



上記反応の結果、 Si 粒子が得られる。その平均径は液滴のサイズにより対応しているが約 10 nm 程度である。

【0081】

一方、ガスとして供給された原料は



の反応により C (炭素) を生成し、先に生成した Si 粒子の表面上に析出する。

【0082】

また、反応容器 1 内では、キャリアガスの流れによって、原料ガス、 C により表面を覆われた Si 粒子、 C_2H_6 などの生成物が各導入部から排出部 6 方向に移動されている。

【0083】

これ以降の工程は、前述したものと同様であるので省略する。

【0084】

10

20

30

40

50

以上説明したように、第2の実施の形態では、コア部の生成に際して還元反応を利用するため反応を低温で起こさせることができる。その結果として、シェル部の形成の温度よりも低温でコア部を予め形成させることができ、コア部とシェル部とを作り分けて2重構造の粒子を形成できる。

また、低温で形成することにより、熱エネルギーの利用効率を向上させることもできる。

以上、具体例を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明した。しかし、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

例えば、原料ガスを励起する手段として、ヒータの他にも、放電手段、光照射手段、例えば紫外線ランプを反応容器内もしくは外に設け、紫外線ランプからの光を原料ガスに照射することによって励起させ化学反応をおこすものを用いてもよい。

【0085】

また、液滴の生成方法も、当業者が公知の技術から適宜選択して用いたものは本発明の範囲に包含される。

【0086】

その他、本発明の実施の形態として上述した粒子形成方法及び粒子形成装置を基にして、当業者が適宜設計変更して実施しうるすべての粒子形成方法及び粒子形成装置も同様に本発明の範囲に属する。

【0087】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の実施の形態によれば、コア部を形成するための原料として液滴を用い、シェル部を形成するための原料をガスとして供給することによって、一段の反応容器により、コア部とシェル部とを有する2重構造の粒子を合成できコストを低減させることができる。このようにして析出されたCにより表面を覆われた粒子は、例えば、リチウム電池電極などの材料として使用することができ産業上のメリットは多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態にかかる粒子形成装置の要部構成を表す模式図である。

【図2】超音波によりT E Sの液滴を形成する方法を表す概念図である。

【図3】スプレーノズルにより液滴を生成する方法を表す概念図である。

【図4】粒子の構造を表す模式断面図である。

【図5】粒子の構造を表す模式断面図である。

【図6】粒子の構造を表す模式断面図である。

【図7】本発明の第2の実施の形態を説明するための模式図である。

【図8】本発明者が本発明に至る過程で検討した粒子の形成装置を表す模式図である。

【符号の説明】

1 反応容器

2 液滴導入部

3 原料ガス導入部

4 不活性ガス導入部

5 ヒータ

6 排出部

7 クーラ

8 保存部

9 ヒータ

10、14、18 コア部

12、16、20 シェル部

40 導入部

50 液滴生成部

10

20

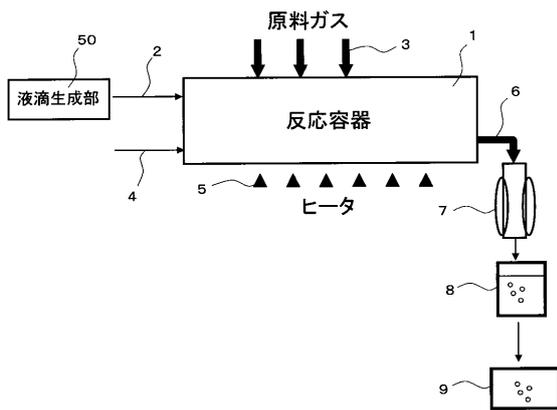
30

40

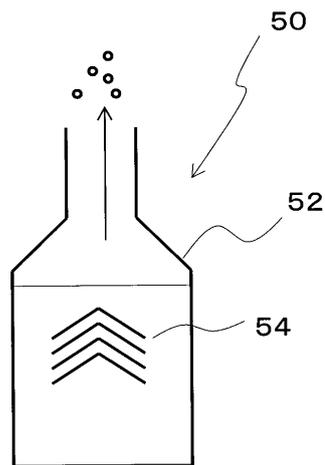
50

- 5 2 容器
- 5 4 振動子
- 5 6 容器
- 5 8 スプレーノズル
- 1 0 1 反応容器
- 1 0 2 導入部
- 1 0 3 ガス導入部
- 1 0 4 キャリアガス導入部
- 1 0 5 ヒータ
- 1 0 7 クーラ
- 1 0 8 保存部

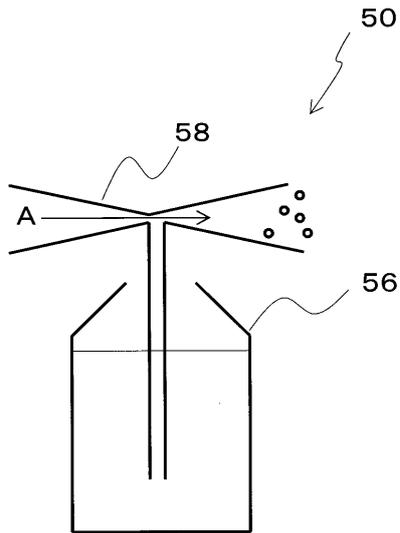
【図1】



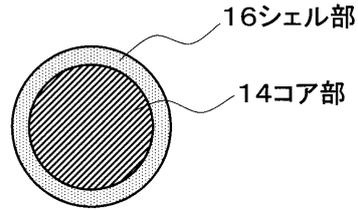
【図2】



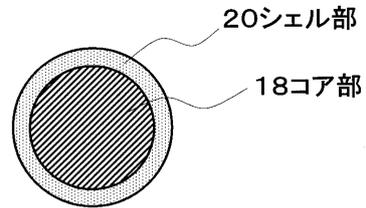
【図3】



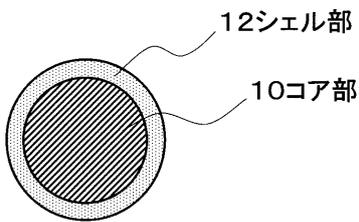
【図5】



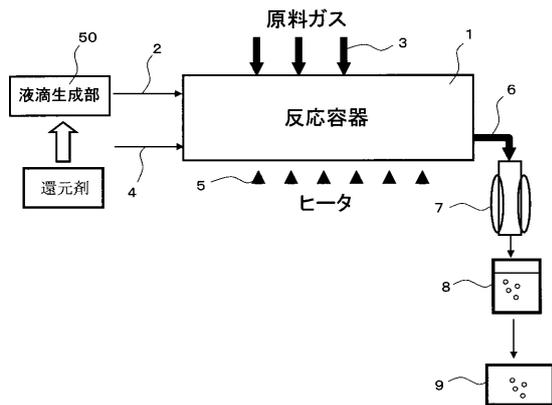
【図6】



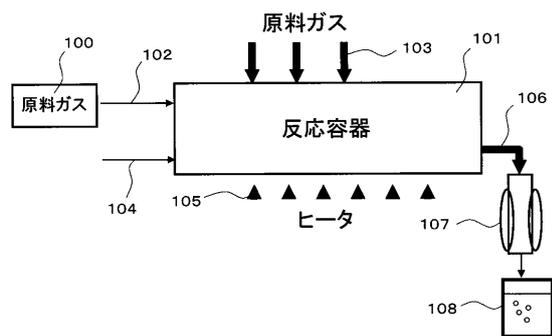
【図4】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 1 G 23/07 (2006.01)

F I

C 0 1 G 23/07

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 19/00-19/06

C01B 15/00-23/00

C01G 1/00-23/08

C01B 33/00-33/193

H01M 4/00- 4/62